UNIVERSITÉ PARIS-SUD

UNITÉ D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE DE CHIMIE THÉRAPEUTIQUE

Année : 1971-1972 Série U. n° 504

Thèse

présentée

à l'Unité d'Enseignement et de Recherche de
Chimie Thérapeutique
de
l'Université Paris-Sud

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université
(mention : Pharmacie)

par

Bernard TERRIER de la CHAISE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SÉCHAGE EN LIT D'AIR FLUIDISÉ
ESSAI DE MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE PERMETTANT DE SUIVRE LE SÉCHAGE D'UN GRANULÉ

Soutenue le 27 septembre 1972

Jury Messieurs M.M. JANOT *Président*
A. MANGEOT
F. LE PERDRIEL } *Examinateurs*
F. PUISIEUX

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

UNITÉ D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE DE CHIMIE THÉRAPEUTIQUE

Année : 1971-1972 Série U. n° 504

Thèse

présentée

à l'Unité d'Enseignement et de Recherche de
Chimie Thérapeutique
de
l'Université Paris-Sud

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université
(mention : Pharmacie)

par

Bernard TERRIER de la CHAISE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SÉCHAGE EN LIT D'AIR FLUIDISÉ
ESSAI DE MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE PERMETTANT DE SUIVRE LE SÉCHAGE D'UN GRANULÉ

Soutenue le 27 septembre 1972

Jury Messieurs M.M. JANOT *Président*
A. MANGEOT
F. LE PERDRIEL } *Examinateurs*
F. PUISIEUX

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Monsieur A. MANGEOT

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris

Directeur de la Pharmacie Centrale des Hôpitaux

qui m'a fait l'honneur de juger ce travail et
m'a toujours témoigné beaucoup de bienveillance

En hommage de profonde et respectueuse reconnaissance.

A Monsieur F. LE PERDRIEL

Pharmacien

Docteur en Pharmacie

Chef du Laboratoire de Technique Pharmaceutique (THERAPLIX S.A.

qui m'a confié ce travail,
qui m'a dirigé dans mes recherches et qui par sa grande compétence m'a permis de le mener à bien

En témoignage de vive et respectueuse reconnaissance.

A Monsieur M.-M. JANOT

Membre de l'Institut

Directeur de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles

du Centre National de la Recherche Scientifique

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris

qui tout au long de ces recherches m'a prodigué de nombreuses marques d'intérêt et m'a fait l'honneur de présider ce jury

En témoignage de profonde gratitude et de très respectueux attachement.

A Monsieur F. PUISIEUX

Maître de Conférences à la Faculté de Pharmacie de Paris

dont les conseils m'ont été précieux et qui m'a très sérieusement aidé lors de la rédaction de ce travail

En témoignage de profonde gratitude.

A Monsieur M. VAILLANT

Membre de l'Académie de Pharmacie

Vice-Président du Conseil National de l'Ordre des Pharmaciens

Président Directeur Général de THERAPLIX S.A.

qui m'a fait l'honneur de m'accueillir dans ses laboratoires
et qui m'a toujours prodigué de nombreuses marques d'intérêt

En témoignage de profonde reconnaissance.

A Monsieur G. CIEPKA

Pharmacien

Docteur ès Sciences

Directeur Scientifique (THERAPLIX S.A.)

qui m'a accepté dans ses services et qui m'a toujours réservé un accueil très chaleureux

En témoignage de profonde reconnaissance.

A Monsieur D. GERBAIL
Pharmacien
Directeur des Opérations Industrielles (THERAPLIX S.A.)

A Monsieur P. GACON
Pharmacien
Directeur de l'Usine de GIEN (THERAPLIX S.A.)

A Monsieur J. BERNIER
Pharmacien
Directeur de la Production (THERAPLIX S.A.)

A Monsieur J.P. BARTHELEMY
Pharmacien
Attaché à la Direction de la Production (THERAPLIX S.A.)

qui ont toujours fait preuve de beaucoup de compréhension
et de bienveillance lors de mes essais industriels

En témoignage de profonde gratitude.

A mes Collègues du Laboratoire de Technique Pharmaceutique (THERAPLIX S.A.)

En remerciements de leurs conseils et de l'atmosphère qu'ils ont su créer autour de moi.

A tout le Personnel de THERAPLIX S.A.

qui a contribué à la préparation et à la publication de cette thèse

En remerciements de l'aide qu'il m'a apportée.

A mes Grands-Parents,

A mes Parents,

INTRODUCTION

Les comprimés, selon la monographie actuelle de la Pharmacopée française, sont des préparations de consistance solide obtenues par agglomération sous pression d'une ou plusieurs substances médicamenteuses additionnées ou non d'adjuvants.

Leur préparation peut se faire selon différentes modalités mais l'une des plus utilisées est encore actuellement la compression après granulation par voie humide qui comprend notamment les étapes suivantes : mélange du principe actif avec certains adjuvants, mouillage du mélange, granulation, séchage du granulé, broyage et tamisage du grain puis compression proprement dite.

Les recherches qui font l'objet de cette thèse sont plus particulièrement consacrées au séchage du granulé. L'importance de cette opération est bien connue. C'est d'elle que dépend l'humidité résiduelle du granulé et différents travaux ont nettement montré l'influence qu'a ce facteur sur les principaux caractères des comprimés.

L'industrie pharmaceutique pour réaliser le séchage des granulés dispose de différents types d'appareils notamment des étuves et des séchoirs à lit d'air fluidisé. Cependant, cette opération pose encore quelques problèmes et l'un des plus délicats est celui du choix du moment où le séchage du granulé doit être arrêté. Actuellement, deux procédés sont généralement adoptés mais aucun n'est satisfaisant. Le premier qui consiste à prélever de temps en temps des échantillons du granulé et à apprécier au toucher son humidité ne donne

que des indications très imprécises. Le second qui consiste à la suite d'essais préliminaires plus ou moins bien conduits à arrêter le séchage après un temps déterminé ne permet pas d'être assuré de l'obtention d'un granulé possédant l'humidité résiduelle désirée car cette dernière dépend de plusieurs facteurs difficiles à maîtriser à l'échelon industriel (humidité de l'air utilisé pour le séchage, humidité des matières premières, texture et humidité du granulé à sécher). Trop souvent,le granulé obtenu dans ces conditions est soit trop sec et doit être soumis à un nouveau mouillage soit trop humide et doit subir une nouvelle dessiccation.

Le présent travail se propose de trouver une solution à ce problème et son objectif principal est la mise au point d'une méthode permettant de suivre d'une manière plus rationnelle le séchage d'un granulé. Les recherches ont été effectuées en utilisant comme séchoir un appareil à lit fluidisé et elles ont été réalisées en plusieurs étapes :

- Choix d'un granulé susceptible d'être fabriqué dans des conditions suffisamment reproductibles et choix d'une méthode permettant de déterminer son humidité résiduelle avec une bonne précision.
- Etude de l'influence de l'humidité relative de l'air ambiant sur l'humidité résiduelle du granulé choisi.
- Etude de l'influence de la granulométrie et de la nature du liant sur le séchage du granulé.
- Mise au point proprement dite d'une méthode permettant de suivre le séchage d'un granulé dans le séchoir à lit d'air fluidisé.

Au cours de cette dernière partie, deux types de méthodes ont été expérimentés : des méthodes dites directes fondées sur une mesure rapide mais précise, effectuée à des intervalles de temps donnés, de l'humidité du granulé contenu dans le séchoir et des méthodes dites indirectes reposant sur l'enregistrement en continu de divers paramètres (température du granulé, température et humidité de l'air sortant du séchoir) en relation avec l'humidité du granulé.

La description des résultats obtenus est précédée de brèves généralités sur l'humidité des substances solides et de l'air ainsi que d'un résumé des travaux antérieurs.

Le plan adopté pour cet exposé est le suivant :

I - GENERALITES

II - TRAVAUX ANTERIEURS

III - TRAVAUX PERSONNELS

A - Travaux préliminaires.

1 - Mise au point d'un granulé.

2 - Mise au point d'une méthode de référence pour la détermination de l'humidité résiduelle du granulé.

B - Influence de l'humidité relative de l'air ambiant sur l'humidité à l'équilibre du granulé utilisé.

C - Influence de la granulométrie et de la nature du liant sur le séchage du granulé utilisé.

D - Etude de méthodes permettant de suivre le séchage d'un granulé en lit d'air fluidisé.

1 - Etude de méthodes directes.

2 - Etude de méthodes indirectes.

IV - CONCLUSION GENERALE

V - BIBLIOGRAPHIE

I - GENERALITES

A - L'HUMIDITE DES SUBSTANCES SOLIDES ET L'HUMIDITE DE L'AIR

1 - HUMIDITE DES SUBSTANCES SOLIDES

Selon STERU (1), l'humidité d'un matériau correspond seulement à l'eau susceptible d'être éliminée par un processus physique réversible sans que cette élimination modifie la composition ou la structure fondamentale du matériau. Cette eau "d'humidité" peut se présenter sous différents aspects et diverses classifications ont été proposées (2) (3). Parmi les plus récentes, il convient de signaler celle de LANGAUER (4) et celle de BELLENTANI (7) (8).

1.1. - Classification de LANGAUER (4)

La classification proposée par LANGAUER est résumée dans le tableau I. Elle envisage les différents états de l'eau dans tous les produits pharmaceutiques, que ceux-ci soient solides ou liquides : principes actifs, excipients, préparations médicamenteuses.

Elle a le mérite de reposer sur des critères thermodynamiques : l'ordre de grandeur des énergies de liaison.

Selon l'auteur, l'eau peut se présenter sous six états différents. Ceux-ci se différencient les uns des autres par l'énergie qui doit être fournie pour faire passer l'eau à l'état de vapeur (chaleur de vaporisation = L ou L + une quantité supplémentaire correspondant à des liaisons intermoléculaires ou des liaisons chimiques).

Dans les produits pulvérulents ou granulés, l'eau est souvent présente sous plusieurs formes. Par exemple, dans l'amidon selon la teneur en humidité, l'eau peut exister à l'état 1, 2, 3 et 4.

	Désignation de l'état physico-chimique	Présence dans	Force de liaison	Energie de libération (en état d'agrégati gazeux)
1	Constituant de mélanges homogènes (eau non dispersée)	Solutés injectables Phase aqueuse dans les émulsions huile dans l'eau Humidité fixée sur la surface externe des particules de substance	Van der Waals	Chaleur d'évaporation L (~10 Kcal/mol à 25° C)
2	Dispersion	Emulsions eau dans huile Liquides capillaires dans des pores et des veinules de substance (la tension de vapeur diminue avec une humidité décroissante) "produits hygroscopiques"	Van der Waals	L' (un peu plus élevé que
3	Eau liée par adsorption physique	A la surface liquide des phases d'émulsions A la surface externe et interne des particules de substances solides (pores,etc..)	Van der Waals	$L + L_{ads}$ (L_{ads} = chaleu d'adsorption l plus souvent p sitive jusqu'à 5 Kcal/mol
4	Constituants de colloïdes	Dans les solutions colloïdales, dans les colloïdes naturels (laits, sucs, etc..)	Van der Waals + liaison par pont hydrogène	L + E (E = Energie d la liaiso ~1-10 Kcal/mo
5	Eau liée par absorption chimique (adsorption active)	Possible sur les limites de phases de toutes les formes pharmaceutiques;pour une part à l'origine et à la base de l'instabilité chimique	semblable à la liaison chimique authentique	L + E (E = Energie d la liaiso $E \geqslant L_{ads}$)
6	Eau chimiquement liée	eau des hydrates eau de constitution	force de liaison chimique (hétéropolaire, homopolaire)	L + E (E = Energie d la liaiso 10-100 Kcal/m

TABLEAU I - Nature et liaison de l'eau dans les formes médicamenteuses

d'après LANGAUER (4)

1.1.1 - L'eau constituant de mélanges homogènes

Cette eau comprend :

- l'eau servant de solvant dans une solution aqueuse,
- l'eau correspondant à la phase continue d'une émulsion H/E,
- l'eau formant un film à la surface des substances solides.

L'énergie nécessaire pour faire passer cette eau à l'état de vapeur n'est que peu différente de celle nécessaire pour une phase aqueuse pure.

1.1.2 - L'eau constituant des dispersions

Cette eau comprend :

- l'eau dispersée dans une phase non aqueuse (émulsions E/H),
- l'eau dite capillaire. Il s'agit de l'eau présente dans les pores, les veinules et les capillaires des corps solides (poudres, granulés).

L'énergie nécessaire pour vaporiser cette eau est un peu plus élevée que dans le cas précédent.

1.1.3 - L'eau liée par adsorption physique

Les molécules d'eau sont adsorbées (force de Van der Waals) sous forme de couches mono ou multi-moléculaires. Pour les porter à l'état de vapeur, il faut des quantités d'énergie très supérieures à la chaleur de vaporisation.

La quantité d'eau adsorbée est liée à l'humidité relative de l'air par les équations d'adsorption (5) (6) Elle peut être particulièrement importante dans le cas des produits présentant une surface spécifique élevée.

1.1.4 - L'eau constituant de colloïdes

Cette eau correspond par exemple à l'eau de gonflement des grains d'amidon. Dans la littérature anglosaxonne, elle est souvent désignée par l'expression "Bound Water".

1.1.5 - L'eau liée par absorption chimique

L'absorption chimique est possible sur toutes les surfaces limites de phases. Elle n'intervient guère dans les mesures car elle n'est présente à la surface des produits qu'au niveau de sites particulièrement actifs.

1.1.6 - L'eau chimiquement liée

C'est l'eau des hydrates et aussi celle des hydroxydes dans lesquels l'eau n'est pas présente à l'état moléculaire (Al_2O3, 3 H_2O ou CaO, H_2O) mais plutôt sous forme dissociée selon les formules $Al(OH)_3$, $CA(OH)_2$.

1.2 - Classification de BELLENTANI (7) (8)

La classification proposée par BELLENTANI est plus empirique. L'auteur distingue quatre états différents :

1.2.1 - Eau adhérente : Elle correspond à l'eau formant un film à la surface des particules solides. Au cours du séchage sa tension de vapeur est égale pour chaque température à celle correspondant à la saturation.

1.2.2 - Eau capillaire : C'est l'eau contenue dans des interstices d'une substance poreuse. Lors du séchage, cette eau est attirée vers la surface par l'action des forces capillaires.

Lorsque les pores de la substance sont assez volumineux, la tension de vapeur de l'eau capillaire se comporte d'une manière analogue à celle de l'eau adhérente. Le produit ne présente pas de comportement hygroscopique. Lorsque les pores ont un diamètre plus petit ($\emptyset < 0,1 \mu$), la tension de vapeur est légèrement plus faible et s'abaisse encore au cours du séchage. La substance présente alors un comportement hygroscopique.

1.2.3 - Eau de gonflement : Elle correspond à l'eau qui provoque le gonflement et l'augmentation de volume de certaines substances humides. Les liaisons sont de nature colloïdale. Cette eau n'humidifie pas la surface externe comme les liquides précédents, mais fait partie intégrante de la substance.

1.2.4 - Eau chimiquement liée ou de cristallisation : Cette eau n'intervient pas lors du séchage et n'entre pas en ligne de compte lors de la détermination de l'humidité. Il est possible de la séparer partiellement ou totalement à température élevée.

2 - HUMIDITE DE L'AIR (3)

L'humidité de l'air peut s'exprimer de différentes manières :

2.1 - Humidité absolue

Elle correspond à la quantité de vapeur d'eau contenue dans un volume ou un poids donné d'air et elle s'exprime en g/m3 ou g/kg.

L'air est saturé quand il contient à l'état de vapeur une masse maximale d'eau. Cette dernière varie avec la température.

Il n'y a pas d'appareil qui permette la mesure directe de l'humidité absolue. Du point de vue physique, cette détermination est possible, mais elle demande des appareils compliqués. De ce fait l'humidité de l'air est généralement exprimée par l'humidité relative ou le point de rosée.

2.2 - Humidité relative (9)

L'humidité relative est le rapport de poids de vapeur d'eau contenu dans un certain volume d'air au poids qu'il contiendrait s'il était saturé à la température considérée :

$$\text{Humidité relative} = \frac{m}{ms}$$

Le degré hygrométrique que l'on confond en pratique avec l'humidité relative est le rapport de la pression partielle f de la vapeur d'eau contenue dans un certain volume d'air humide à la pression F qu'aurait cette vapeur d'eau si l'air était saturé à la température considérée. Les deux grandeurs représentant les rapports $\frac{m}{ms}$ et $\frac{f}{F}$ sont pratiquement égales si la pression de l'air est voisine de la pression atmosphérique et si l'air est à une température éloignée de 100°C.

La différence entre l'humidité d'un air donné et l'humidité qu'il pourrait contenir à saturation est appelée "avidité de saturation ou pouvoir de saturation".

Cette valeur permet de savoir combien de vapeur d'eau l'air peut encore absorber pour être saturé.

2.3 - Point de rosée

Le point de rosée est la température à laquelle un air d'humidité donnée doit être refroidi pour qu'apparaîsse la saturation.

B - LE SECHAGE

1 - DEFINITION (10) (11)

Le séchage est une opération qui a pour but l'élimination plus ou moins complète d'un liquide volatil contenu dans un produit. En Pharmacie, le liquide à éliminer est le plus souvent l'eau et le produit à sécher est généralement solide. L'opération doit bien entendu être effectuée dans des conditions respectant l'intégrité de ce dernier.

Lorsque le produit sec est obtenu à partir d'une solution ou d'une dispersion, plusieurs étapes sont nécessaires :

La première consiste à faire appel à divers processus mettant en jeu seulement une opération mécanique : décantation, cristallisation, filtration, essorage. Ces opérations permettent d'obtenir un produit ayant une concentration en matières solides assez importante, variable selon les produits, mais encore loin de la phase solide pure.

L'opération finale qui permet de passer de la phase solide-liquide concentrée à la phase solide seule est le séchage proprement dit.

Dans la plupart des cas, l'opération de séchage fait appel à un fluide ou à un rayonnement capable par échange thermique de transmettre ses calories au liquide à éliminer. Les calories apportées permettent à ce dernier d'effectuer son auto-transformation de la phase liquide à la phase gazeuse.

Selon SWINNEN (10) (11), le séchage peut ainsi être considéré comme l'opération permettant la séparation totale de deux phases différentes : notamment liquide-solide.

2 - APPORT DES CALORIES (12)

Le séchage nécessite un apport de calories. Il faut qu'il y ait transmission de chaleur jusque dans la substance à sécher (13).

Cette transmission peut s'effectuer de trois manières : (figure n° 1).

- convection
- conduction
- rayonnement

Les deux premiers phénomènes se complètent. La convection permet aux calories d'atteindre la substance à sécher puis la conduction intervient en permettant la progression de la chaleur à l'intérieur de la substance.

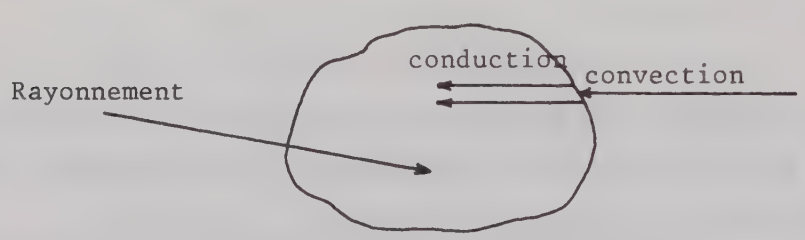


FIG.n°1 - Les différents modes d'apport des calories.

Le rayonnement permet aux calories de pénétrer directement dans la substance. C'est le cas des I.R.

2.1 - Apport par convection

Lorsque l'air chaud est en contact avec une substance, il y a échange de calories en surface. L'apport de calories Q est donné par la formule :

$$Q = \alpha (t_1 - t_2) S$$

où α = coefficient de convection

t_1 = température de l'air

t_2 = température de la matière

S = surface d'échange.

2.2 - Apport par conduction (14)

Les calories, parvenant à la surface de la substance par convection, pénètrent à l'intérieur par conduction. La transmission des calories se fait directement à travers la matière. La vitesse de séchage est fonction de la conductibilité thermique de la substance. Si le produit est humide, comme c'est le cas lors d'un séchage, la notion classique de conductibilité thermique est modifiée. Il convient alors d'envisager deux cas :

a/ Lorsque la totalité des pores est remplie de liquide, il faut considérer deux conductibilités, celle de la substance et celle du liquide. Celle qui prédomine est celle du milieu formant la phase continue la plus importante.

b/ Lorsqu'une partie des pores est remplie d'air et que seules les parois de ces derniers sont humides, deux phénomènes particuliers peuvent se produire sous l'influence des différences de températures locales :

- Vaporisation du liquide dans les régions chaudes,
- Condensation de la vapeur dans les régions froides.

Le deuxième phénomène, appelé condensation capillaire, conditionne la transmission de chaleur et donc la conductibilité thermique.

L'équation représentant la transmission de chaleur par conduction est la suivante :

$$Q = \frac{\lambda}{e} (t_1 - t_2) S$$

λ = coefficient de conduction

e = épaisseur de la substance où se fait le transfert par conduction

t_1 = température de l'air de séchage

t_2 = température de la substance

S = surface de contact

2.3 - Apport par rayonnement (15)

Lors de l'utilisation des radiations comme source de calories, la chaleur est transmise directement d'un émetteur à un récepteur sans pertes dues à une étape intermédiaire. Le rayonnement le plus utilisé est le rayonnement infra-rouge (longueurs d'onde allant de 0,8 à 400 µ).

3 - APPAREILS UTILISES (10) (11)

Seuls seront brièvement décrits les appareils utilisés pour le séchage des granulés :

3.1 - Les étuves

Ce sont des enceintes closes dans lesquelles le produit est chauffé de manière à évaporer l'eau qu'il contient. Elles demandent un grand apport de calories par kilogramme d'eau évaporée. Les produits à sécher doivent y être disposés en couches relativement minces.

Le séchage à l'étuve peut être amélioré en opérant sous pression réduite. Ceci permet d'utiliser des températures plus basses et donc de diminuer les risques d'altération.

3.2 - Les séchoirs à bande (16)

Le produit est déposé en couche mince sur une bande transporteuse et passe dans une enceinte chauffée et ventilée. La consommation en énergie est importante et le rendement calorifique est faible. Toutefois ce système présente l'avantage de fonctionner en continu.

3.3 - Les séchoirs à lit d'air fluidisé

Le principe et le fonctionnement de ces appareils seront décrits en détail ultérieurement.

Dans les séchoirs la production de calories est généralement assurée par des résistances électriques, des batteries de vapeur d'eau ou des lampes à infra-rouge qui servent à réchauffer l'air de séchage.

C - DETERMINATION DE L'HUMIDITE RESIDUELLE DES SUBSTANCES SOLIDES ET DE L'HUMIDITE DE L'AIR

1 - HUMIDITE DES SUBSTANCES SOLIDES (17) (18) (19)

L'étude du séchage proprement dit montre qu'une dessiccation absolue est impossible. De ce fait, un contrôle de l'humidité résiduelle s'avère nécessaire.

Les méthodes actuellement utilisées pour effectuer ce contrôle peuvent être divisées en deux groupes :

a/ Les méthodes directes

Ce sont des méthodes qui consistent à doser directement l'eau contenue dans un matériau. L'eau est éliminée (par chauffage) ou isolée (par voie physico-chimique) puis évaluée suivant une technique physique (pesée) ou chimique (dosage volumétrique).

b/ Les méthodes indirectes

Elles consistent au lieu de déterminer directement la teneur en eau à mesurer l'une des caractéristiques physiques de l'eau en relation avec sa concentration.

Dans ce chapitre, seuls sont cités les procédés susceptibles d'être utilisés pour le dosage de l'eau dans les granulés.

1.1 - Méthodes physiques

1.1.1 - Détermination gravimétrique (1)

a/ Dessiccation à l'étuve

L'échantillon est placé dans une étuve à une température définie et pendant un temps déterminé. On admet que la diminution de poids correspond à la quantité d'eau contenue dans l'échantillon. Cette

méthode est largement utilisée en tant que méthode fondamentale. Cependant dans la pratique, d'assez nombreux facteurs, par exemple les fluctuations de l'état hygrométrique de l'air ambiant, l'élimination des substances volatiles contenues dans le matériau ou de l'eau de cristallisation, les réactions chimiques (oxydation, etc..) dues à la chaleur peuvent modifier la perte de poids de l'échantillon. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, toutes les conditions opératoires doivent être bien définies (quantité, épaisseur, granulométrie du produit).

La Pharmacopée française (VIIIè ed. pp 1494 - 1495) préconise les conditions suivantes :

1/ La prise d'essai doit être prélevée sur un échantillon rendu préalablement homogène par tout moyen convenable (broyage, concassage...). L'opération doit être effectuée aussi rapidement que possible afin d'éviter les pertes ou reprises éventuelles d'eau ou d'autres matières.

2/ L'importance de la prise d'essai doit toujours être de l'ordre de la masse précisée à chaque monographie à ± 10 % près.

3/ La capsule de dessiccation doit être cylindrique à fond plat. Elle peut éventuellement comporter un couvercle à fermeture hermétique. La prise d'essai doit être répartie, sur toute la surface du fond de la capsule, en couche mince. La nature de la capsule n'est pas imposée (métal ou verre), sous réserve qu'elle ne soit pas attaquée ou n'altère pas le produit analysé.

4/ La température de dessiccation à la pression atmosphérique, sauf indication contraire à la monographie est de 103°C. La Pharmacopé précise qu'aucun point de l'étuve (ou de l'enceinte) ne doit être porté à une température située en dehors des limites suivantes : 100°C à 105°C.

5/ La durée de dessiccation est variable. Il y a deux possibilités :

- Dessiccation jusqu'à poids constant. Le séchage est poursuivi jusqu'à ce que deux pesées consécutives, pratiquées après un temps de dessiccation supplémentaire de 1 heure, ne diffèrent pas de plus de 0,5 mg par gramme de substance analysée.

  Cette technique est utilisée pour les produits stables et non volatils.

- Dessiccation pendant un temps déterminé arbitrairement choisi. Cette méthode est la seule possible dans le cas de produits organiques qui se subliment ou qui s'altèrent sous l'action de la chaleur : extraits, teintures... Dans ce cas l'importance de la prise d'essai et la température de l'étuve ou de l'enceinte doivent être rigoureusement respectées. Chaque monographie fixe les conditions à utiliser.

6/ Le refroidissement après dessiccation ou avant pesée doit être effectué dans les conditions suivantes :

- Si la substance n'est pas spécialement hygroscopique, elle est portée aussitôt après retrait de l'étuve (ou de l'enceinte) dans un dessiccateur contenant un deshydratant.

- S'il s'agit d'une substance particulièrement hygroscopique, la capsule doit être munie d'un couvercle hermétique servant à couvrir le produit aussitôt après la sortie de l'étuve.

Une semi-automatisation du procédé a été réalisée dans des appareils tels que les étuves "BRABENDER" °. Ces étuves sont couplées à des balances permettant de peser l'échantillon sans le sortir de l'étuve.

° Ets. SEFAL, 8 rue de Richelieu - PARIS (1er)

b/ Les thermobalances

Ces appareils comportent une source de rayonnement infra-rouge qui irradie l'échantillon placé sur le plateau d'une balance.

Une balance de ce type sera décrite dans les travaux personnels.

1.1.2 - Méthode azéotropique

L'eau contenue dans la substance est déplacée par un liquide non miscible à l'eau et vaporisée sous forme d'un mélange azéotropique. Les solvants utilisés sont généralement le xylène et le toluène. Après condensation du mélange recueilli, l'eau se sépare du solvant et son volume est mesuré.

La Pharmacopée française (VIIIè Ed) donne page 1543 la description d'un appareil utilisable pour un tel dosage, ainsi que le mode opératoire à suivre.

Cette méthode s'applique à des produits dont le teneur en eau est comprise entre 0,5 et 40 p. cent.

1.1.3 - Méthodes électriques

Elles reposent toutes sur deux propriétés simples des matériaux humides.

1 - La résistivité d'un matériau varie en sens inverse de son humidité.

2 - La constante diélectrique d'un matériau varie dans le même sens que son humidité.

a) Méthodes fondées sur la mesure de la résistivité

A température constante, tout apport d'eau dans la masse d'un matériau diminue notablement sa résistivité et il existe une correspondance entre

cette dernière et l'humidité à l'équilibre. Les appareils de mesure comprennent généralement un dispositif appelé capteur résistif muni d'électrodes assurant le contact électrique avec l'échantillon et un circuit de mesure.

La méthode nécessite un étalonnage préalable.

b) Méthodes fondées sur la mesure de la constante diélectrique

Ce type de méthode a été utilisé au cours de ce travail. Il est décrit dans les travaux personnels.

1.1.4 - Autres méthodes

Il existe de nombreuses autres méthodes physiques, mais elles ne sont pas utilisées au stade industriel.

Ce sont :

- La détermination du spectre d'absorption de l'eau dans l'I.R. proche.
- La détermination du spectre de résonance magnétique nucléaire. Placés dans un champs magnétique, les protons H^+ de l'eau entrent en résonance. Il existe une relation linéaire entre l'intensité du signal enregistré et le taux d'humidité contenu dans l'échantillon. Un étalonnage est nécessaire.
- Les méthodes radioisotopiques

  La vitesse de transmission des particules à travers un échantillon humide est une fonction linéaire de la teneur en eau.
- La chromatographie en phase gazeuse

  La substance humide est agitée avec un solvant anhydre miscible à l'eau, puis le mélange liquide séparé du solide est injecté dans la colonne du chromatographe. Il est nécessaire au préalable d'établir une courbe d'étalonnage.

1.2 - Méthodes chimiques

1.2.1 - Méthode de KARL-FISCHER (20)

Cette méthode est fondée sur le fait que l'anhydrid sulfureux ne réduit l'iode en solution dans le méthanol et la pyridine, selon une réaction stoechiométrique qu'en présence d'eau d'après la réaction de base suivante :

$$2\ H_2O + SO_2 + I_2 \longrightarrow H_2SO_4 + 2\ HI$$

ou plus exactement selon la réaction finale complète suivante :

$$H_2O + I_2 + SO_2 + 3\ C_5H_5N + HCH_2OH \longrightarrow$$

$$2\ C_5H_5\ NHI + C_5H_5\ NSO_4\ HCH_3$$

La teneur en eau est déterminée en mesurant la quantité d'iode réduit.

La Pharmacopée française (VIIIè Ed) décrit, page 1544 et suivantes, les différents réactifs à utiliser, l'étalonnage de ces réactifs et le mode opératoire ainsi que la formule permettant de calculer en g pour 100 g la teneur en eau de la substance analysée.

1.2.2 - Méthode au carbure de calcium

L'échantillon humide est mis en présence d'un excès de carbure de calcium. Il y a formation d'acétylène gazeux. La quantité de gaz formé est déterminée soit par voie volumétrique soit par voie manométrique. Cette technique sera décrite plus en détail lors des travaux personnels.

2 - HUMIDITE DE L'AIR (9) (21)

L'humidité de l'air, comme il a été dit précédemment, s'exprime soit par l'humidité relative soit par le point de rosée.

De nombreuses méthodes de mesure ont été proposées; presque toutes utilisent les phénomènes physiques ou chimiques influencés par la teneur de l'air en vapeur d'eau.

La recherche permanente de nouvelles techniques montre qu'il n'existe pas d'appareils satisfaisants à tous points de vue : utilisables dans une large plage de température, insensibles à l'encrassement, de réponse rapide, précis sur toute la gamme de mesure, etc..

2.1 - Hygromètres à cheveux

Les hygromètres à cheveux reposent sur un fait bien connu : l'allongement des cheveux dégraissés lorsque les conditions d'humidité changent.

Dans l'air humide, un cheveu a un allongement sous traction qui varie avec l'humidité selon la loi :

$$\Delta L = KT \log HR$$

où ΔL = allongement
T = température du gaz
HR = humidité relative du gaz

Le ou les cheveux étant tendus par un petit ressort, les variations de leurs extrêmités libres sont transmises à une aiguille par un mécanisme simple. Les déviations de l'aiguille sont proportionnelles au logarithme de l'humidité; l'appareil doit être étalonné à l'origine et vérifié fréquemment. La fidélité de la méthode n'est pas excellente (hystérésis). La précision est de l'ordre de 2 à 3 % pour les bons appareils convenablement entretenus . Le temps de réponse (en général 4 à 10 minutes) dépend de la préparation des cheveux et peut descendre à 1 minute.

L'appareil est normalement étalonné pour un domaine de températures de 5°C à 25°C, mais les limites d'utilisation peuvent être comprises entre - 60°C et + 60°C (avec des appareils spéciaux). Son emploi n'est à recommander que dans l'air (se méfier des atmosphères contenant des substances attaquant le cheveu).

Les hygrographes à cheveu sont, comme leur nom l'indique, des appareils enregistreurs.

2.2 - Hygromètres et hygrographes à membrane

Il s'agit d'une variante des appareils précédents. Un diaphragme circulaire se dilate ou se contracte suivant la teneur en eau de l'air qui l'entoure.

2.3 - Psychromètres

Les psychromètres sont constitués par deux thermomètres aussi semblables que possible; le premier demeure nu et sec, tandis que le bulbe du second appelé thermomètre humide est entouré d'un manchon humide. Les deux thermomètres sont disposés côte à côte et exposés, au moins partiellement, à l'air dont on veut mesurer l'humidité.

Si les deux thermomètres sont correctement ventilés, la pression partielle en eau de l'air est donnée par la relation :

$$Pm = Pt - 0,5\ (H/755)\ (tg - t)$$

Pt = tension de vapeur à la surface du thermomètre humide

H = pression barométrique en mm de mercure

tg = température du gaz (thermomètre sec)

t = température de l'eau liquide (thermomètre humide)

Cette méthode sera décrite plus en détail dans les travaux personnels.

2.4 - Hygromètres électriques

Deux types d'appareils sont utilisés : les hygromètres à cellule hygroscopique et les hygromètres à cellule résistante. Le principe et le fonctionnement de ces deux types d'appareils sont indiqués notamment par BERGIER (21). Un appareil appartenant à ce groupe sera décrit et utilisé lors des essais.

2.5 - Hygromètres à condensation

Ce type d'appareil est fondé sur le principe de la paroi froide de WATT. Les hygromètres à condensation d'ALLUARD et de CASELLA se composent :

- d'une petite cuve remplie d'éther dans laquelle plonge un thermomètre de précision; une face de la cuve est recouverte d'un miroir en acier poli.
- d'un boitier, placé devant la cuve, qui permet la circulation de l'air à contrôler et l'observation du miroir.

Le refroidissement est réalisé très simplement en injectant, à l'aide d'une poire, de l'air dans l'éther, ce qui provoque une certaine évaporation accompagnée d'un refroidissement de l'éther et du miroir. Dès que de la buée apparaît sur le miroir, on note la température : elle correspond au point de rosée.

D'autres variantes sont décrites par TESSERAUD (9)

II - TRAVAUX ANTERIEURS

Très peu de recherches ont eu pour objet la mise au point d'une méthode permettant de suivre le séchage d'un granulé dans un séchoir à lit d'air fluidisé. En revanche, un certain nombre de travaux ont été consacrés au séchage général des solides, au séchage particulier des granulés ainsi qu'à la technique de séchage en lit d'air fluidisé.

En outre, plusieurs auteurs ont effectué des travaux sur des méthodes de détermination de l'humidité qui ont été étudiées au cours de ces recherches.

Le plan adopté dans ce chapitre est le suivant :

A - Travaux sur le séchage

1 - Travaux sur le séchage des solides

2 - Travaux sur le séchage des granulés

3 - Travaux sur les séchoirs à lit d'air fluidisé

B - Travaux sur la détermination de l'humidité des substances solides

1 - Travaux sur les méthodes gravimétriques

2 - Travaux sur les méthodes fondées sur la mesure de la constante diélectrique

3 - Travaux sur les méthodes au carbure de calcium

A - TRAVAUX SUR LE SECHAGE

1 - TRAVAUX SUR LE SECHAGE DES SOLIDES

La théorie générale du séchage des solides repose notamment sur les travaux de LEWIS (22), de CARRIER (23) et de SHERWOOD (24) (25) (26) (27) (28) (29). Différents auteurs ont ensuite cherché à appliquer cette théorie au cas particulier des granulés.

1.1 - Travaux de LEWIS (22)

LEWIS, le premier, a jeté les bases du mécanisme régissant le séchage des solides. Il a notamment introduit la notion d'humidité résiduelle à l'équilibre : "equilibrium moisture content" (EMC).

L'humidité, appelée humidité libre, qui peut être éliminée d'un solide par séchage est égale à l'humidité totale moins cette "humidité résiduelle à l'équilibre" (humidité pour laquelle la tension de vapeur au niveau du solide est égale à celle de l'atmosphère environnante).

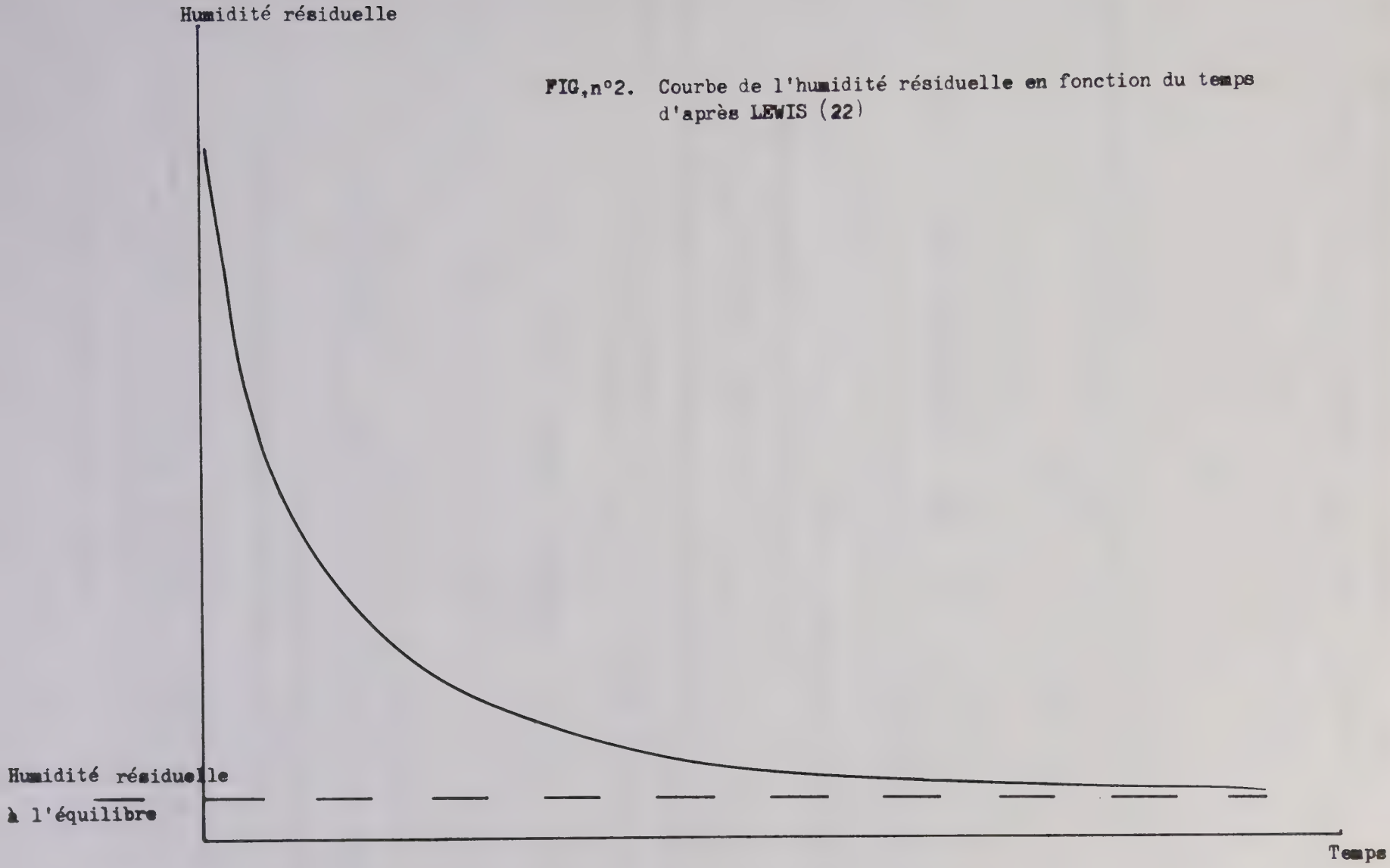
Au cours du séchage, l'humidité résiduelle d'un solide varie en fonction du temps selon la courbe schématisée dans la figure n° 2.

L'humidité diminue d'abord rapidement puis plus lentement. La courbe devient asymptote à l'axe des abscisses. L'humidité résiduelle du solide tend à prendre une valeur égale à "l'humidité résiduelle à l'équilibre" précédemment définie mais ne l'atteint jamais en pratique. Selon LEWIS, la vitesse de séchage dépend de deux facteurs principaux :

- La vitesse avec laquelle l'eau s'évapore de la surface du solide.
- La vitesse avec laquelle l'eau diffuse à l'intérieur du solide pour remplacer l'eau qui est éliminée en surface.

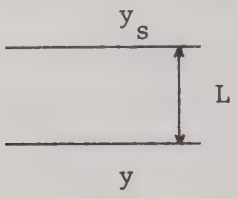
Les différentes équations proposées par LEWIS pour représenter le phénomène du séchage sont les suivantes :

Soit y_s la concentration de l'eau en surface et y la concentration en un point donné situé à l'intérieur du produit, la vitesse de séchage est proportionnelle à la différence des concentrations $y - y_s$.



FIG,n°2. Courbe de l'humidité résiduelle en fonction du temps d'après LEWIS (22)

Soit L la distance entre la surface et le point considéré, la vitesse de séchage est inversement proportionnelle à L/4.



Si k est la constante de proportionnalité, la perte en eau peut s'exprimer par la relation :

$$-\frac{d\omega}{d\theta} = \frac{4\,k\,(y - y_s)}{L}$$

$d\omega$ = quantité d'eau éliminée durant une fraction de temps $d\theta$.

D'autre part, la vitesse d'évaporation à la surface est proportionnelle à la concentration de l'eau en surface : $k'y_s$ (k' est une constante dépendant des conditions de séchage).

On peut donc écrire :

$$-\frac{d\omega}{d\theta} = k'y_s = \frac{4\,k\,(y - y_s)}{L} \quad \text{d'où}$$

$$-\frac{d\omega}{d\theta} = \frac{8\,kk'\omega}{L\,(4\,k + k'L)} = \frac{8\,kk'}{L\,(4\,k + k'L)}\,\omega$$

$\frac{8\,kk'}{L\,(4\,k + k'L)}$ peut être appelé coefficient de séchage K.

K varie avec la vitesse de diffusion, la surface d'évaporation et l'épaisseur de la substance à sécher.

Deux cas sont importants à considérer :

1 - La diffusion est très rapide par rapport à l'évaporation en surface. k'L peut être négligé devant 4 k et

$$K = \frac{2\ k'}{L}$$

2 - La diffusion est très lente par rapport à l'évaporation en surface. 4 k est négligeable devant k'L et

$$K = \frac{8\ k}{L^2}$$

1.2 - Travaux de CARRIER (23)

Réalisés à la même époque, les travaux de CARRIER apportent un complément intéressant à la théorie de LEWIS.

Selon l'auteur, la vitesse d'évaporation de l'eau à la surface d'un solide dépend des facteurs suivants :

- La tension de vapeur de l'eau contenue dans le matériau à sécher.
- La tension de vapeur de l'eau contenue dans l'air ambiant.
- La vitesse de renouvellement de l'air à la surface du solide.
- Certaines propriétés physiques et chimiques du matériau à sécher.

L'équation générale, proposée par CARRIER, est la suivante :

$$-\frac{d\omega}{dt} = K\ (e' - e)$$

e' est la tension de vapeur de l'eau au niveau du solide

e est la tension de vapeur de l'eau dans l'air environnant

K une constante de proportionnalité qui dépend des conditions de séchage (vitesse, débit de l'air ambiant).

Ainsi, à chaque instant, le taux d'évaporation par unité de surface est proportionnel à la différence entre deux pressions de vapeur : celle du liquide contenu dans le solide et celle de la vapeur du même liquide dans l'air ambiant.

1.3 - Travaux de SHERWOOD (24) (25) (26) (27) (28) (29) (30)

SHERWOOD a étudié plus particulièrement le mécanisme qui, pendant le séchage, régit le transfert de l'eau depuis l'intérieur jusqu'à la surface du produit. Selon l'auteur, il y a deux possibilités :

1 - L'eau diffuse de l'intérieur vers la surface à l'état liquide, puis s'évapore dans l'air lorsqu'elle parvient à la surface.

2 - L'eau s'évapore à l'intérieur du produit (en un point donné de la surface interne) puis diffuse vers la surface à l'état de vapeur.

SHERWOOD, traçant les courbes représentant la vitesse de séchage en fonction du temps, constate qu'il y a une période de séchage pendant laquelle la vitesse demeure constante. Durant cette période, la surface du solide est saturée d'eau et la vitesse d'évaporation est indépendante de la quantité d'eau contenue dans le solide. Le séchage est alors semblable à l'évaporation de l'eau à partir d'une surface entièrement liquide. La vitesse de séchage n'est limitée que par la vitesse de diffusion de la vapeur vers l'air. Les facteurs les plus importants agissant sur la vitesse de séchage durant cette période sont la vitesse de renouvellement de l'air et la conduction de la chaleur.

Signalons que les résultats de SHERWOOD ont été confirmés en 1938 par ERNST et Coll (31).

2 - TRAVAUX SUR LE SECHAGE DES GRANULES

2.1 - Travaux de COOPER et Coll (32)

COOPER et Coll, en se fondant sur certains des travaux de SHERWOOD et COMINGS (30), se sont intéressés à la progression de l'eau à l'intérieur des capillaires d'un granulé.

Les capillaires à l'intérieur d'un granulé ne sont pas uniformes. Ils ne sont ni droits, ni circulaires. Il est cependant possible d'admettre que le mouvement de l'eau y est analogue à celui du mouvement du même liquide dans un capillaire effilé. Ce mouvement peut être illustré par l'expérience suivante.

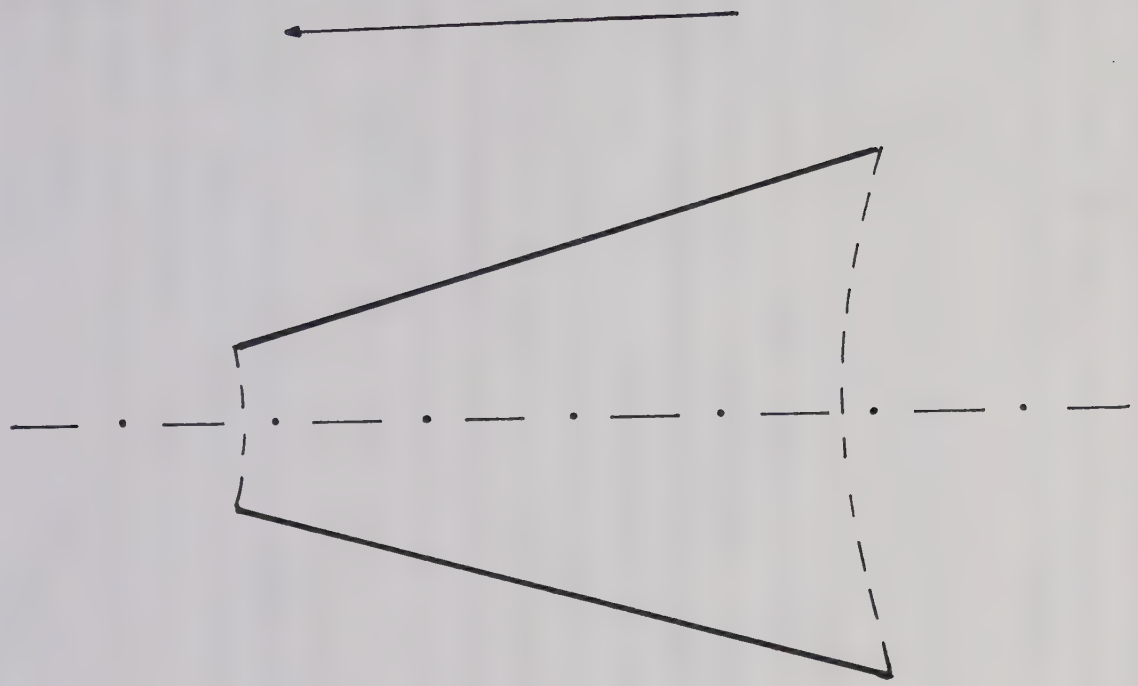


FIG.n°3. Vaporisation de l'eau dans un tube effilé d'après COMINGS et SHERWOOD (30)

Dans un tube en verre effilé ayant la forme indiquée dans la figure n° 3, on introduit de l'eau et on laisse le tube à l'air jusqu'à évaporation du liquide.

On constate que le ménisque situé du côté de la section la plus étroite reste immobile alors que celui situé du côté de la section la plus large progresse vers la plus petite jusqu'à évaporation totale. La progression de l'eau est assurée par la présence de forces à la surface des ménisques. Ces forces, dites de capillarité, exercent une aspiration suffisante pour tirer le liquide vers la section la plus étroite.

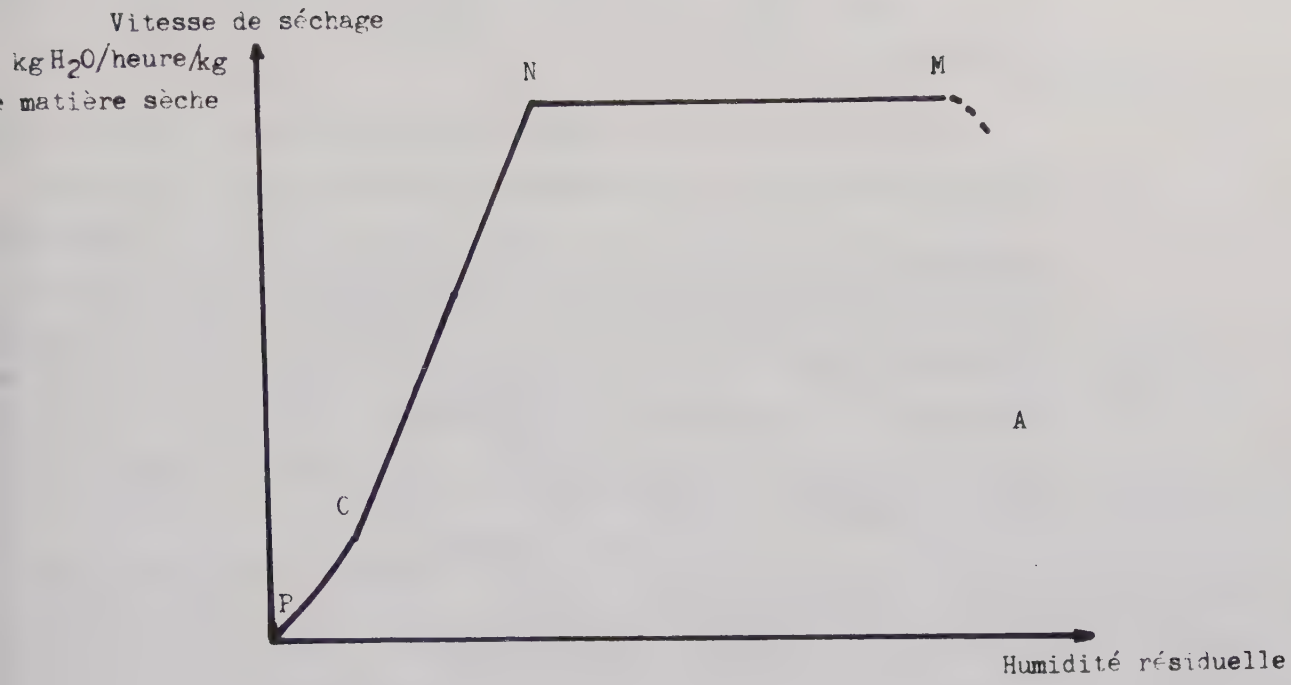
Dans le cas de granulés suffisamment poreux, les forces de capillarité sont suffisantes pour faire progresser l'eau à l'intérieur de tous les pores dont la section en contact avec l'extérieur est plus petite que la section initiale. Grâce à la présence d'un réseau très important de capillaires, le départ d'eau est régulièrement compensé par une entrée d'air et, dans ces conditions, la concentration superficielle en eau reste relativement élevée.

Dans le cas de granulés très compacts, en revanche, l'air ne peut remplacer l'eau et les forces de capillarité n'assurent qu'une légère succion car elles sont fortement contrebalancées par celles qui s'exercent à l'autre extrêmité des capillaires. Dans ces conditions, la progression de l'eau vers la surface est insuffisante et les phénomènes sont beaucoup plus complexes.

Lors du séchage, il arrive de toute façon un moment où l'eau n'est plus drainée vers la surface. De ce fait, l'évaporation continuant, le niveau de l'eau baisse dans les capillaires. La vitesse de séchage diminue et l'élimination de l'eau se fait alors principalement par diffusion de l'eau à l'état de vapeur. A ce stade, le facteur qui devient essentiel est le gradient de température car la diffusion de la vapeur à travers les capillaires nécessite un certain apport d'énergie.

En résumé, le séchage d'un granulé par l'air comporte deux étapes principales :

1 - Les forces de capillarité drainent l'eau vers la surface en s'opposant aux forces de gravité et de friction. A ce stade, la vitesse de séchage reste constante car la surface est saturée d'eau.



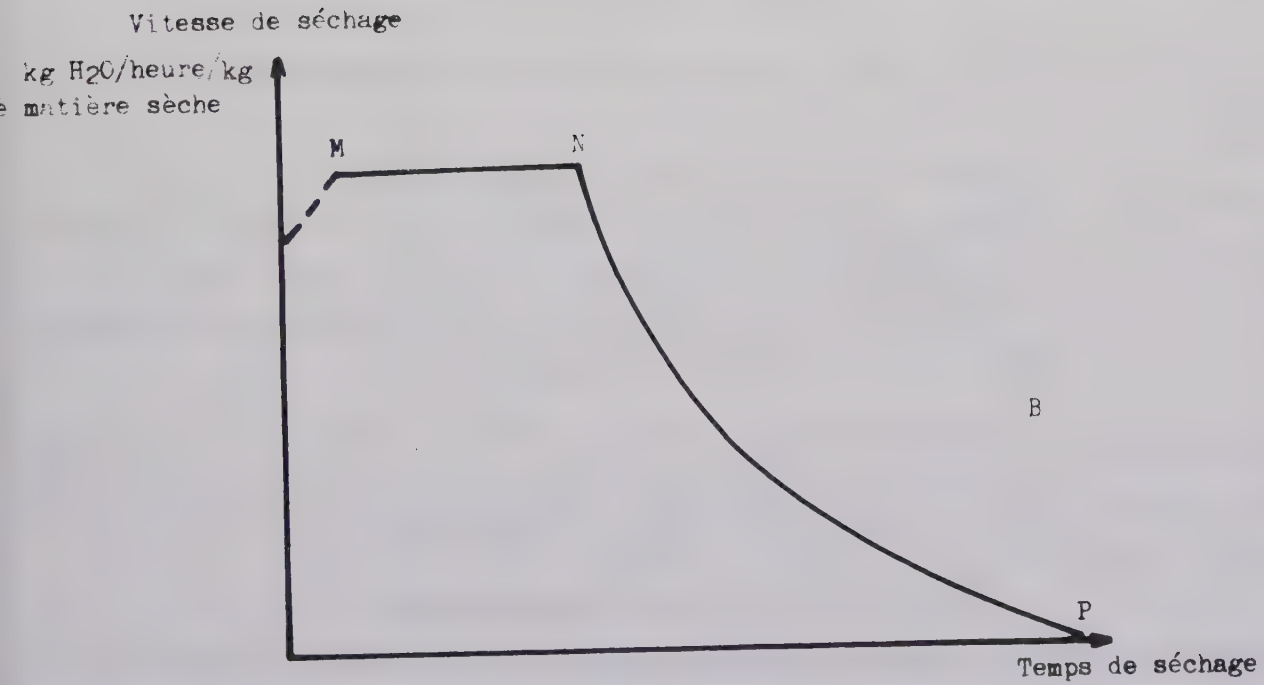


FIG.n°4 A-B. Les différentes périodes du séchage d'après COOPER (32)

2 - A un certain moment, la teneur en eau de la surface devient inférieure à une valeur critique. La vitesse de séchage diminue alors régulièrement jusqu'à ce que la surface soit sèche.

Lorsque la surface est sèche, l'élimininations de l'eau n'est plus assurée que par la diffusion de la vapeur vers la surface. Pendant cette période, l'eau se déplace aussi bien à l'intérieur des pores intragranulaires que dans les espaces intergranulaires. Toutefois, la taille des pores étant inférieure à celle des espace intergranulaires, l'eau contenue dans les pores est éliminée plus lentement. La discontinuité des mouvements internes de l'eau expli que certaines des irrégularités qui apparaissent au niveau des cou bes de séchage.

Au total, le séchage de tous les produits solides peut être divisé en trois parties :

- une période de chauffage
- une période à évaporation constante
- une période à évaporation décroissante.

Ces différentes parties du séchage sont représentées dans la figure n° 4.

Le segment MN correspond sur chaque courbe à la période de séchage à vitesse constante alors que NP correspond à celle de séchage à vitesse décroissante. Le point N dans tous les cas cor -respond au moment où la teneur en eau superficielle atteint la valeur critique précédemment signalée.

La première partie des courbes de séchage (période de chauffage) est peu intéressante car de courte durée. Les deux autres présentent un intérêt nettement plus important.

- <u>Période à vitesse de séchage constante</u>

Durant cette période, l'humidité résiduelle est supérieure à la valeur critique. La vitesse est alors indépendante d

la nature du produit à sécher. Elle est déterminée par :

a) La vitesse de diffusion de la vapeur à travers le film d'air présent à la surface du solide.

b) L'humidité relative et la vitesse de renouvellement de l'air de séchage.

c) La température de la surface du matériau.

- Période à vitesse de séchage décroissante

A partir du point critique (N), la vitesse de séchage décroit continuellement. On peut distinguer deux périodes dans cette partie :

a) Une période pendant laquelle la surface du solide n'est plus saturée d'eau.

b) Une période pendant laquelle la vitesse de séchage est réglée par les mouvements de l'eau à l'intérieur du solide.

La première, suivant immédiatement le point critique, est fréquemment caractérisée par l'existence d'une relation linéaire entre la vitesse de séchage et l'humidité résiduelle. La seconde correspond généralement à une courbe non linéaire représentée dans la figure n° 4 B. Il convient toutefois de noter qu'il est possible avec un même matériau d'obtenir des courbes de différents types : la courbe correspondant à la période de séchage à vitesse décroissante peut être entièrement linéaire, entièrement non linéaire ou comporter une portion linéaire et une portion non linéaire.

Lorsque la courbe est linéaire, le facteur déterminant est la surface d'évaporation. Il est alors possible d'agir sur la vitesse de séchage en modifiant les conditions externes : vitesse, humidité et température de l'air.

Lorsqu'au contraire, la période à vitesse décroissante est essentiellement sous la dépendance des mouvements internes de l'eau, la vitesse de séchage est peu affectée par les conditions extérieures. Elle ne peut être augmentée qu'en réduisant l'épaisseur de la couche de grains, en accroissant sa température interne ou en diminuant la pression extérieure.

2.2 - Travaux de LIEBERMAN et Coll (33)

En 1970, LIEBERMAN et Coll dans un article général sur le séchage, ont cherché à montrer l'intérêt pratique des courbes de séchage.

Selon ces auteurs, deux types de courbes (figure n° 5) sont intéressantes à ce point de vue :

- Les courbes humidité résiduelle - temps de séchage
- Les courbes vitesse de séchage - humidité résiduelle

Ces deux courbes comportent 4 segments différents :

- AB

Il correspond à la période de stabilisation de la température. Quand un solide humide est placé dans un séchoir, il commence par absorber de la chaleur et sa température augmente. En même temps,de l'eau s'évapore et le produit tend à se refroidir. Quand cette période d'ajustement est terminée, les vitesses de réchauffement et de refroidissement deviennent égales et la température du produit se stabilise.

- BC

En B, la température est stabilisée et reste constante aussi longtemps qu'il reste un film humide à la surface du solide à sécher. Entre les points B et C, l'eau s'évaporant à la surface est remplacée par l'eau diffusant de l'intérieur du solide, à une vitesse égale à celle de l'évaporation. La période BC est la période de séchage à vitesse constante.

- CD

A partir de C, l'eau superficielle n'est plus remplacée assez rapidement pour maintenir un film contenu. Des points secs commencent à apparaître et la vitesse de séchage diminue. L'humidité résiduelle en C correspond à l'humidité critique (critical moisture content).

Entre les points C et D, le nombre et la surface des points secs continuent à augmenter et la vitesse de séchage diminue constamment. Cette période CD est la "première période de séchage à vitesse décroissante" (période durant laquelle la surface à sécher n'est plus saturée).

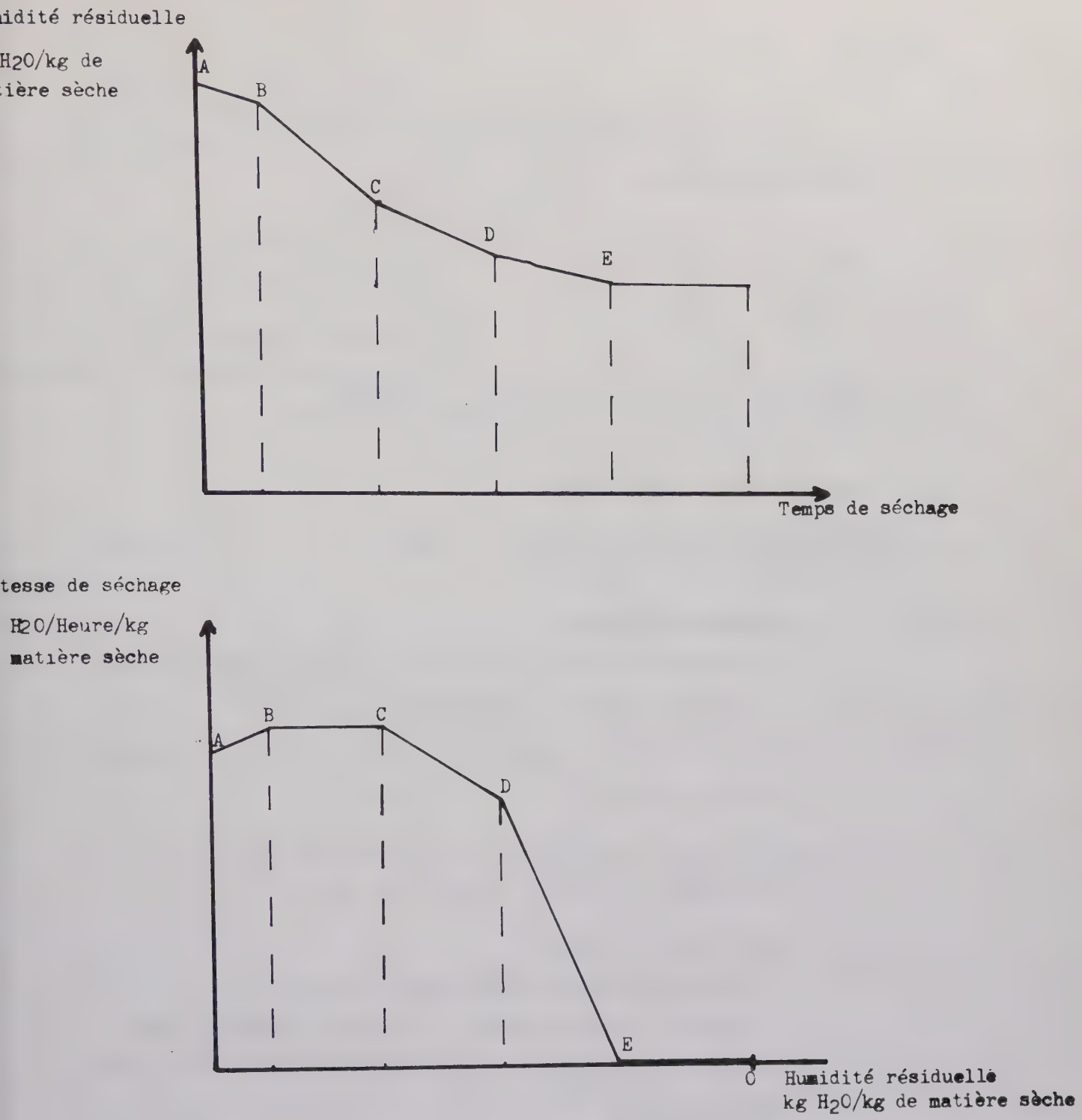


FIG.n°5. Les périodes du séchage d'après LIEBERMAN (33)

- DE

En D, l'eau superficielle est totalement évaporée. La vitesse de séchage dépend alors de la vitesse de diffusion de l'eau vers la surface du solide.

DE correspond à la "deuxième période de séchage à vitesse décroissante". Quand la vitesse de séchage devient égale à zéro (point E), l'humidité du produit est alors sensiblement égale à l'humidité à l'équilibre (equilibrium moisture content - EMC). L'humidité du solide est alors en équilibre avec celle de son environnement. Continuer le séchage après ce point est une perte de temps et d'énergie.

2.3 - Travaux de SCOTT et Coll (34)

SCOTT et Coll ont comparé le séchage de deux granulés, en lit d'air fluidisé et en étuve.

1 - Granulés utilisés

a) Lactose mouillé par une solution de méthylcellulose dont la concentration n'est pas précisée.

b) Trisilicate de magnésium mouillé par du sirop de sucre.

2 - Séchages réalisés

a) En lit d'air fluidisé : appareil GLATT (type TR 5)

b) En étuve : appareil STOKES (type 38 A)

3 - Conditions de séchage

a) Séchage par un air conditionné à 40-50 % HR.

b) Poids de granulé séché : 5 kg dans l'appareil GLATT
40 kg sur plateaux dans l'étuve.

4 - Expérimentation

a) Prélèvement de 5 en 5 minutes

b) Mesure de l'humidité : Balance thermogravimétrique CENCO
Voltage : 90 V
Durée : 6 mn

5 - *Résultats*

* *Séchage en lit d'air fluidisé*

a) Variation de l'humidité du granulé en fonction du temps de séchage (figure n° 6)

Les auteurs ont obtenu deux types de courbes suivant que l'humidité est calculée par rapport au poids de granulé humide ou sec.

La perte à la dessiccation que les anglo-saxons nomment "Loss on drying" (LOD) est une expression de l'humidité par rapport au poids de substance humide.

$$\% \text{ LOD} = \frac{\text{Poids de l'eau de l'échantillon}}{\text{Poids total de l'échantillon humide}} \times 100$$

Cette valeur est obtenue directement avec une balance thermogravimétrique du type CENCO.

Une autre possibilité est d'exprimer l'humidité par rapport au poids de substance sèche. C'est l'humidité résiduelle : "moisture content" (MC).

$$\% \text{ MC} = \frac{\text{Poids de l'eau de l'échantillon}}{\text{Poids de l'échantillon sec}} \times 100$$

MC peut être facilement calculé à partir de LOD

$$\text{MC} = \frac{\% \text{ LOD}}{100 - \% \text{ LOD}}$$

$$\% \text{ MC} = \frac{\% \text{ LOD}}{100 - \% \text{ LOD}} \times 100$$

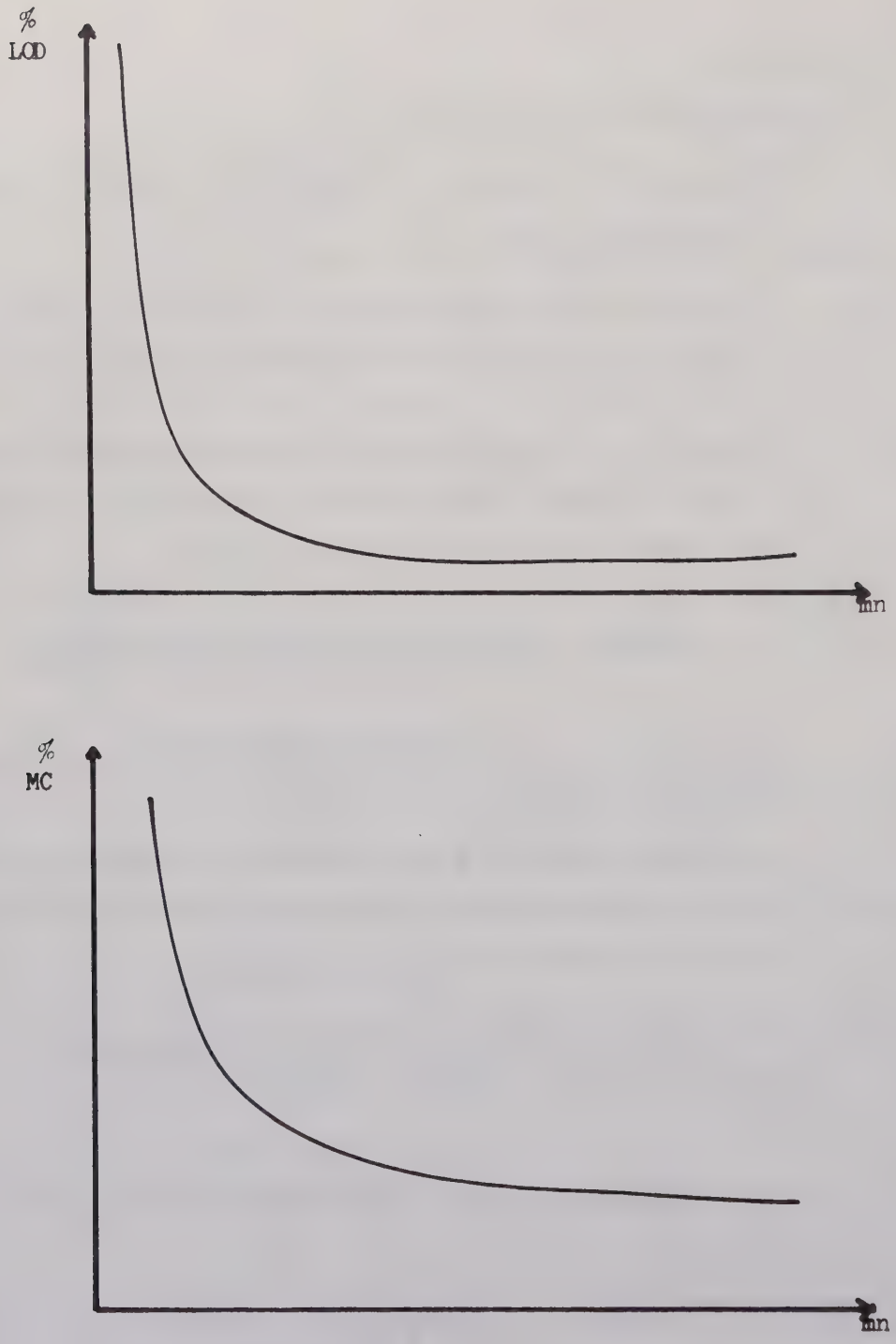
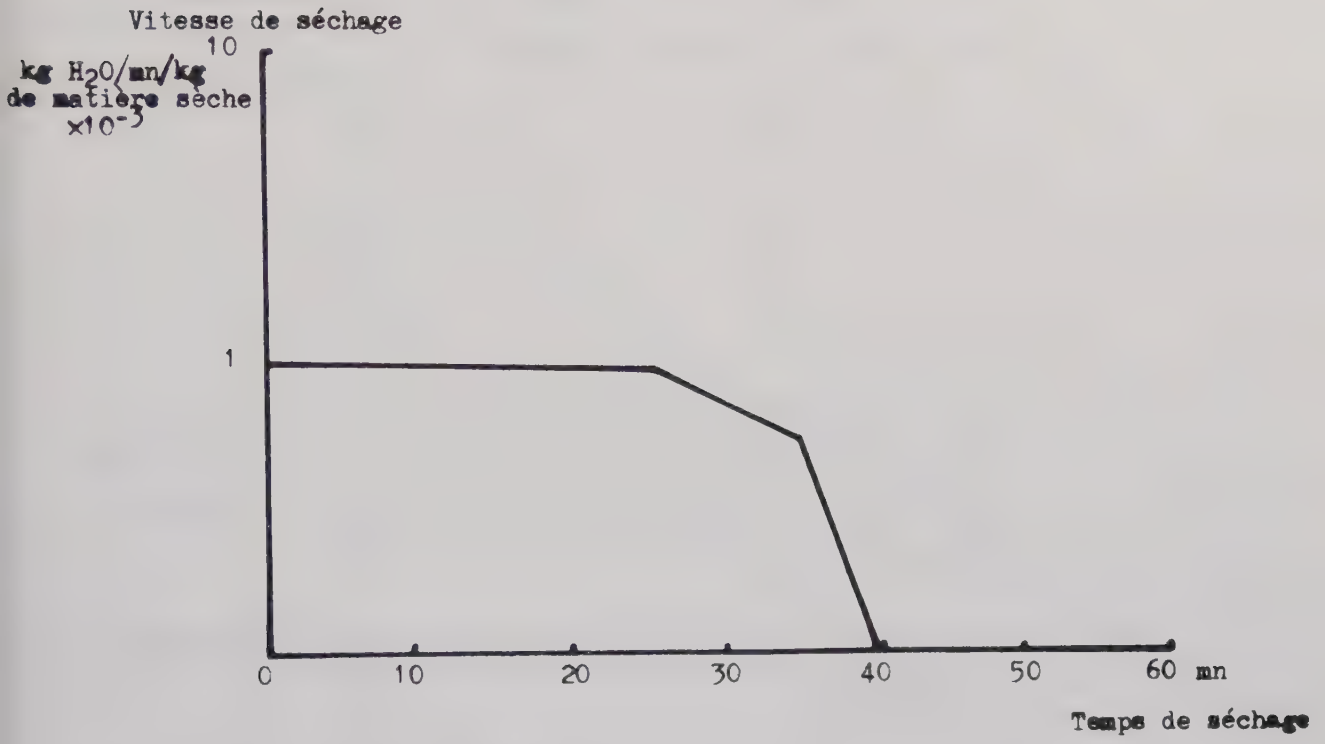


FIG.n°6. Humidité résiduelle en fonction du temps d'après SCOTT (34).



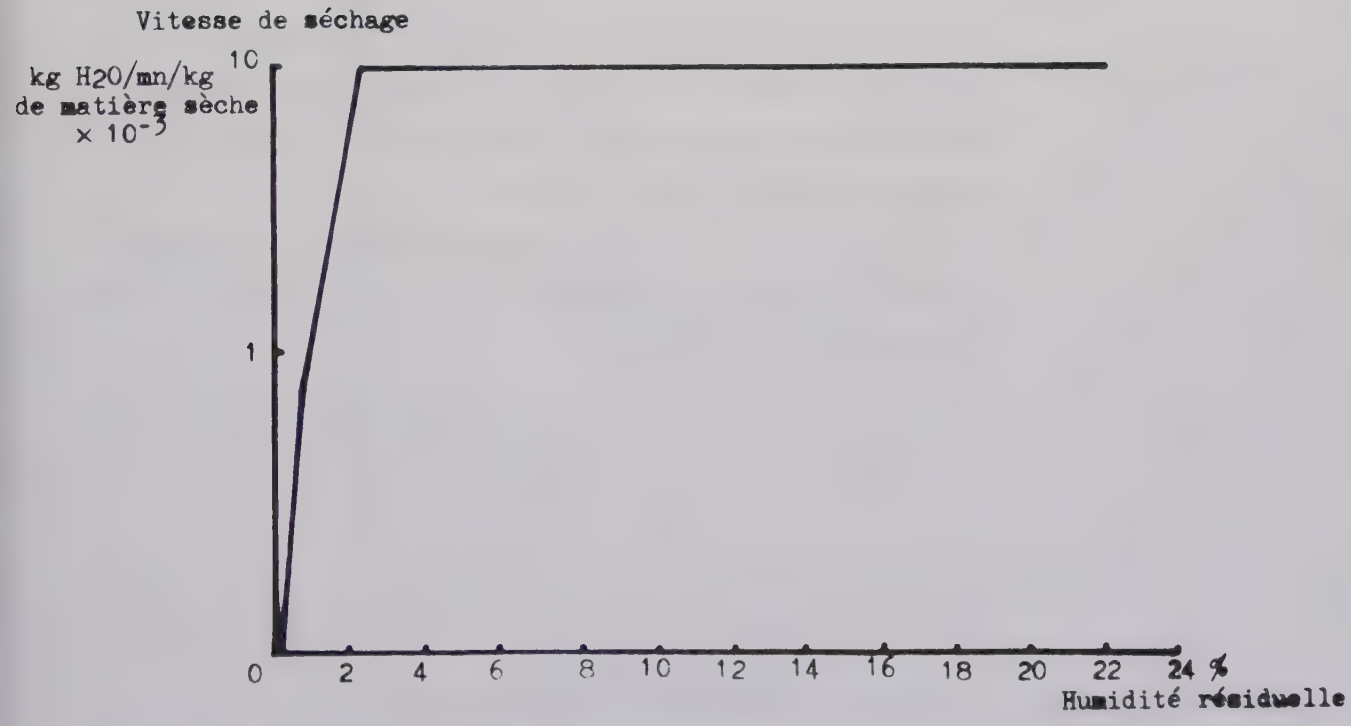


FIG.n°7. Vitesse de séchage en fonction du temps et de l'humidité résiduelle,d'après SCOTT (34)

MC et LOD sont approximativement égaux si la teneur en eau est voisine de 10 %, mais, si elle est supérieure, les deux valeurs divergent; exemple :

% LOD	% MC
5	5,3
10	11,1
40	66,7
80	400

Les courbes obtenues par les auteurs sont de forme identique mais il y a un décalage vers les plus hautes humidités quand le calcul est réalisé par rapport au poids de granulé sec.

b) Vitesse de séchage par rapport au temps et à l'humidité du granulé

Les auteurs ont tracé les courbes des vitesses de séchage en fonction du temps et de l'humidité résiduelle. Ils ont placé en ordonnée la vitesse de séchage sur une échelle logarithmique afin de mieux visualiser les vitesses de séchage les plus lentes (figure n° 7).

Les auteurs ont retrouvé expérimentalement les courbes données notamment par COOPER et Coll (32) ainsi que par LIEBERMAN et Coll (33).

Ils définissent la vitesse de séchage durant la période de séchage à vitesse constante par la relation :

$$V = \frac{H_1 - H_2}{t}$$

où H_1 = humidité du granulé au début de la période à vitesse constante

H_2 = humidité du granulé à la fin de la période à vitesse constante.

t = durée de la période à vitesse constante.

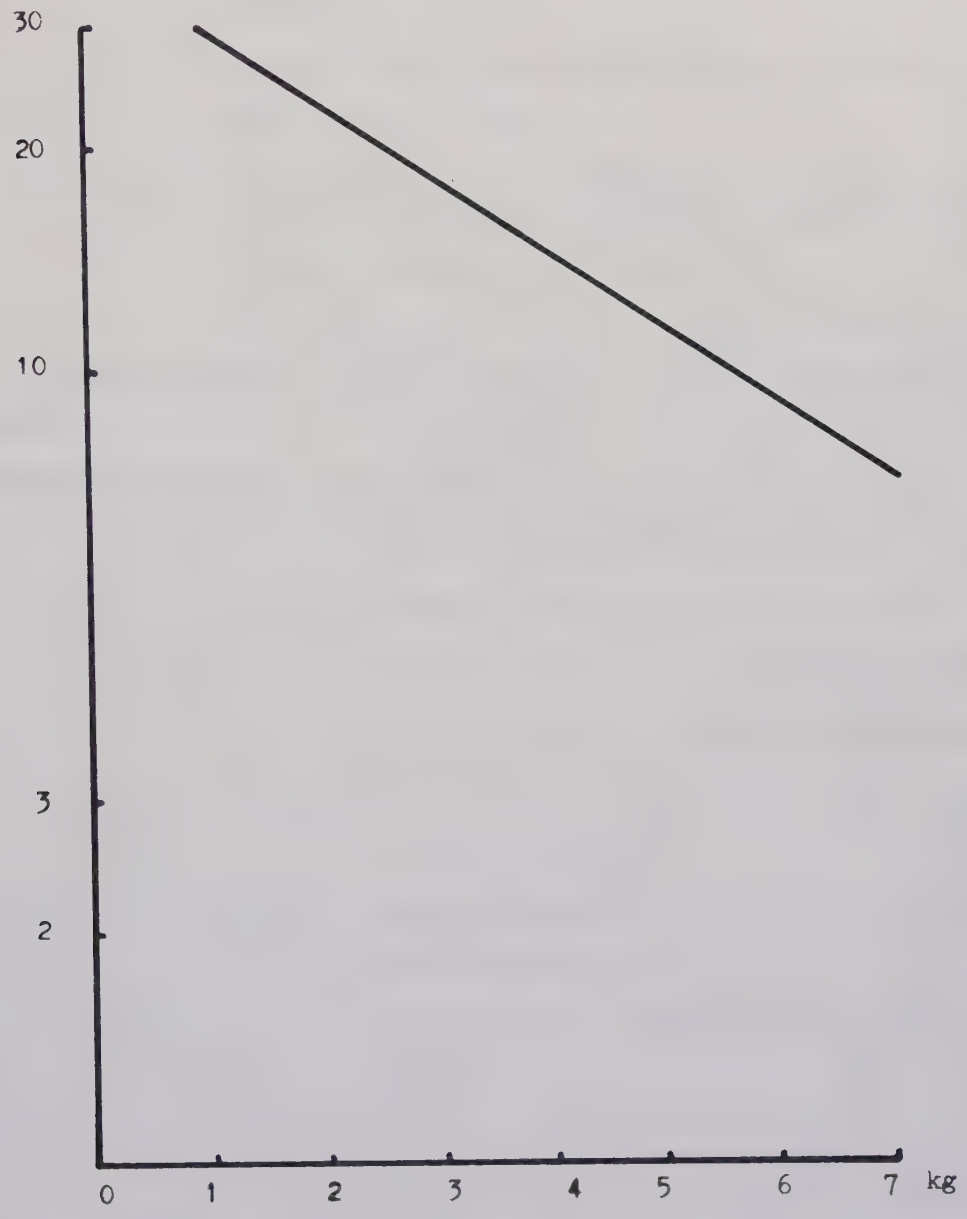


FIG.n°8. **Vitesse de séchage** en fonction du poids de granulé dans un lit d'air fluidisé, d'après SCOTT (34).

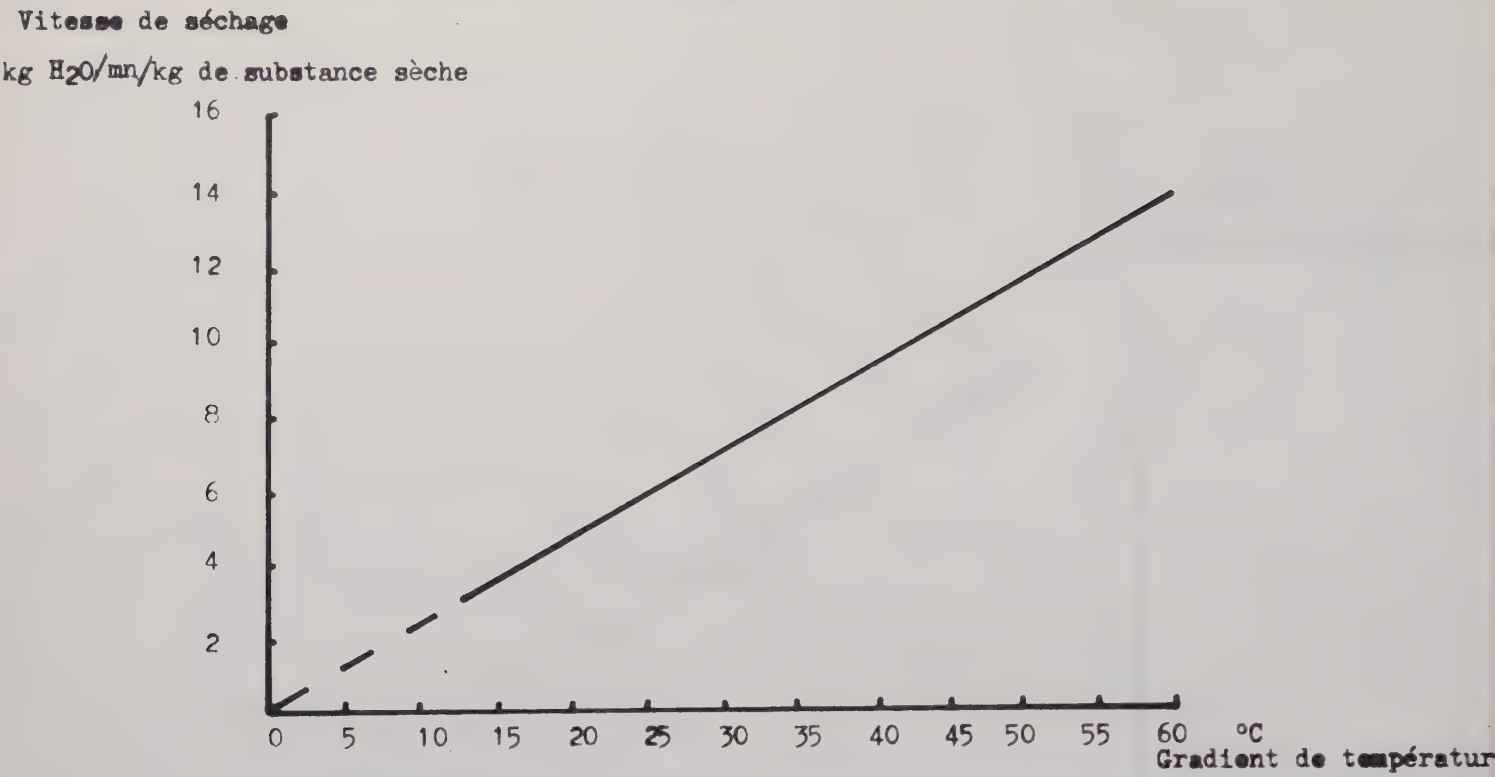


FIG.n°9. Vitesse de séchage en fonction du gradient de température d'après SCOTT (34).

— • —

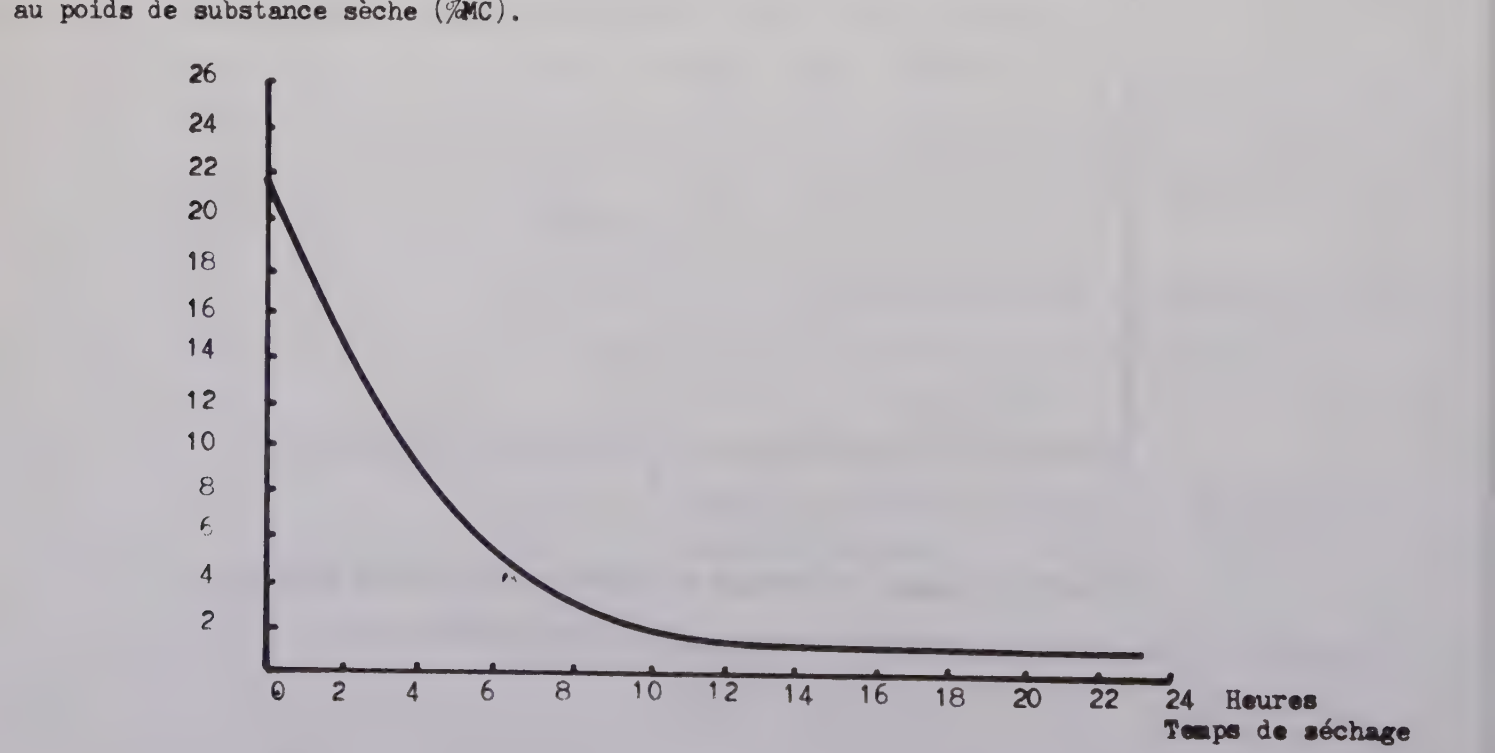


FIG.n°10. Humidité résiduelle en fonction du temps (séchage en étuve) d'après SCOTT (34).

c) Vitesse de séchage en fonction du poids de granulé dans le séchoir à lit d'air fluidisé (figure n° 8)

Dans un appareil à lit d'air fluidisé, la vitesse de séchage décroît en fonction du poids de granulé soumis au séchage, la relation étant linéaire en représentation semi-logarithmique.

d) Vitesse de séchage en fonction de la vitesse de transfert des calories

Les auteurs, pendant la période de séchage à vitesse constante, ont cherché à relier la vitesse de séchage à la vitesse de transfert de la chaleur.

Ils ont proposé l'équation suivante :

$$V = \frac{h_t\ (\Delta t)}{D.\ L.\ \lambda} = K.\ (\Delta T)$$

où V = vitesse de séchage (g (H_2O)/mn/g de granulé sec)

D = densité de la substance sèche (kg/m^3)

L = épaisseur de la substance à sécher (m)

λ = chaleur latente de vaporisation (Btu/mn/m^2/°C)

h_t = coefficient de transfert des calories (kg (H_2O)/mn/kg granulé sec)

ΔT = gradient de température entre l'air de séchage et le produit (Δ°C)

K = coefficient de transmission (kg (H_2O)/mn/kg substance sèche/°C)

En traçant la fonction $V = K\ (\Delta T)$, on obtient une droite passant par l'origine dont la pente est numériquement égale à K (figure n° 9).

La valeur de K serait indépendante de la vitesse de renouvellement de l'air.

** Séchage en étuve*

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- Variation de l'humidité du granulé en fonction du temps (figure n° 10).
  Le type de courbe est le même que celui obtenu avec le lit fluidisé, mais le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre est multiplié par 20 environ.

- La vitesse de séchage durant la période où elle est constante est d'environ 15 fois inférieure à celle obtenue en lit d'air fluidisé.

- La comparaison des coefficients de transfert de chaleur donne une transmission en lit d'air fluidisé 28 fois supérieure à celle obtenue en étuve.
  Ce résultat est en accord avec la théorie et résulte de l'excellent contact entre l'air et le produit fluidisé.

- Le séchoir à lit d'air fluidisé a une capacité calorifique de 2 à 6 fois supérieure à celle de l'étuve.

2.4 - Travaux de RIDGWAY et Coll (35)

Au cours de ces recherches, les auteurs se sont intéressés exclusivement aux vitesses de séchage en étuve, en utilisant du carbonate de magnésium en poudre, mouillé par différents liquides (éthanol, isopropanol, chloroforme, eau). La poudre a une taille moyenne de 20 µ et est étalée sur des plateaux d'une surface de 25 cm^2. Le tout est suspendu, dans un courant d'air d'humidité relative faible et constante, à une balance de précision qui permet de contrôler les pertes de poids en continu.

Les auteurs ont étudié l'influence de l'épaisseur de la poudre (1-2-3-4 cm) ainsi que celle des mouillants sur les vitesses de séchage. Le carbonate de magnésium a été, par la suite, granulé avec une solution

aqueuse de PVP° à 10 % et les mêmes essais concernant l'influence de l'épaisseur du granulé sur les plateaux ont été réalisés.

Résultats :

La vitesse de séchage durant la période à vitesse constante n'est pas influencée par l'épaisseur de la couche du granulé. Elle ne dépend que de l'air utilisé pour le séchage.

° Polyvinylpyrrolidone

2.5 - Travaux de SCOTT et Coll (36) et LIEBERMAN et Coll (33)

SCOTT, LIEBERMAN et Coll ont classé les solides suivant leurs aptitudes au séchage puis ont abordé l'étude des courbes humidité résiduelle du granulé en fonction de l'humidité relative de l'air ambiant.

- Classification des solides suivant leurs aptitudes au séchage.

Selon les auteurs, les solides peuvent, à ce point de vue, être classés en deux catégories :

. les solides du type cristallin ou granuleux
. les solides amorphes.

Dans les solides cristallisés, l'eau est contenue dans des pores superficiels et dans les interstices interparticulaires. Dans les matériaux amorphes à structure fibreuse, en revanche, l'eau fait partie intégrante de la structure moléculaire.

Parmi les substances pharmaceutiques appartenant à la première catégorie, figurent notamment le sulfate de calcium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium. Parmi ceux de la seconde catégorie, on trouve l'amidon , la caséine, etc..

Les matériaux solides amorphes sont plus difficiles à sécher que les substances cristallines ou granuleuses.

Dans le cas des solides cristallisés, les forces entrant en jeu lors de l'élimination de l'eau sont des forces de gravitation et de capillarité. La période à vitesse constante prédomine dans leur courbe de séchage. Elle se poursuit jusqu'à ce que la substance ne contienne pratiquement plus d'eau libre. La période à vitesse décroissante

est plus courte. Les substances de cette catégorie sont généralement de nature minérale et, par conséquent, craignent peu la chaleur. L'humidité à l'équilibre de ces substances est très proche de zéro.

Dans le cas des produits amorphes, les mouvements internes de l'eau sont lents. Le liquide diffuse à travers les obstacles structuraux liés à la configuration moléculaire. Les courbes de séchage de ces substances sont caractérisées par une brève période à vitesse constante finissant au point d'humidité résiduelle critique. La période à vitesse décroissante comporte une première partie relativement courte et une dernière partie plus longue qui dépend de la vitesse de diffusion de l'eau à travers le solide. L'humidité à l'équilibre de ces substances est élevée, la majeure partie de l'eau restant intimement liée à la substance au niveau des espaces intermoléculaires. En outre, leur structure est affectée par les hautes températures.

Les substances appartenant à la première catégorie peuvent être rapidement séchées et contiennent peu d'eau quand la vitesse de séchage tend vers zéro. Par contre, les substances de la deuxième catégorie sont plus difficiles à sécher et ont une humidité résiduelle relativement élevée. Cette humidité résiduelle est appelée "humidité résiduelle à l'équilibre". C'est la valeur à laquelle le solide présente une pression de vapeur égale à la tension de vapeur de l'atmosphère environnante.

- Courbe humidité résiduelle en fonction de l'humidité de l'air ambiant.

La valeur de l'humidité à l'équilibre varie suivant le mode de liaison de l'eau. Ces variations en fonction de l'humidité relative de l'air ambiant sont représentées sur la figure n° 11.

L'eau contenue dans un solide peut être classée en eau liée et en eau non liée. La pression de vapeur de l'eau non liée est égale à celle de l'eau pure maintenue à la même température.

L'eau liée exerce une pression plus faible car elle est située à l'intérieur de fins capillaires qui n'ont pas d'accès faciles vers la surface.

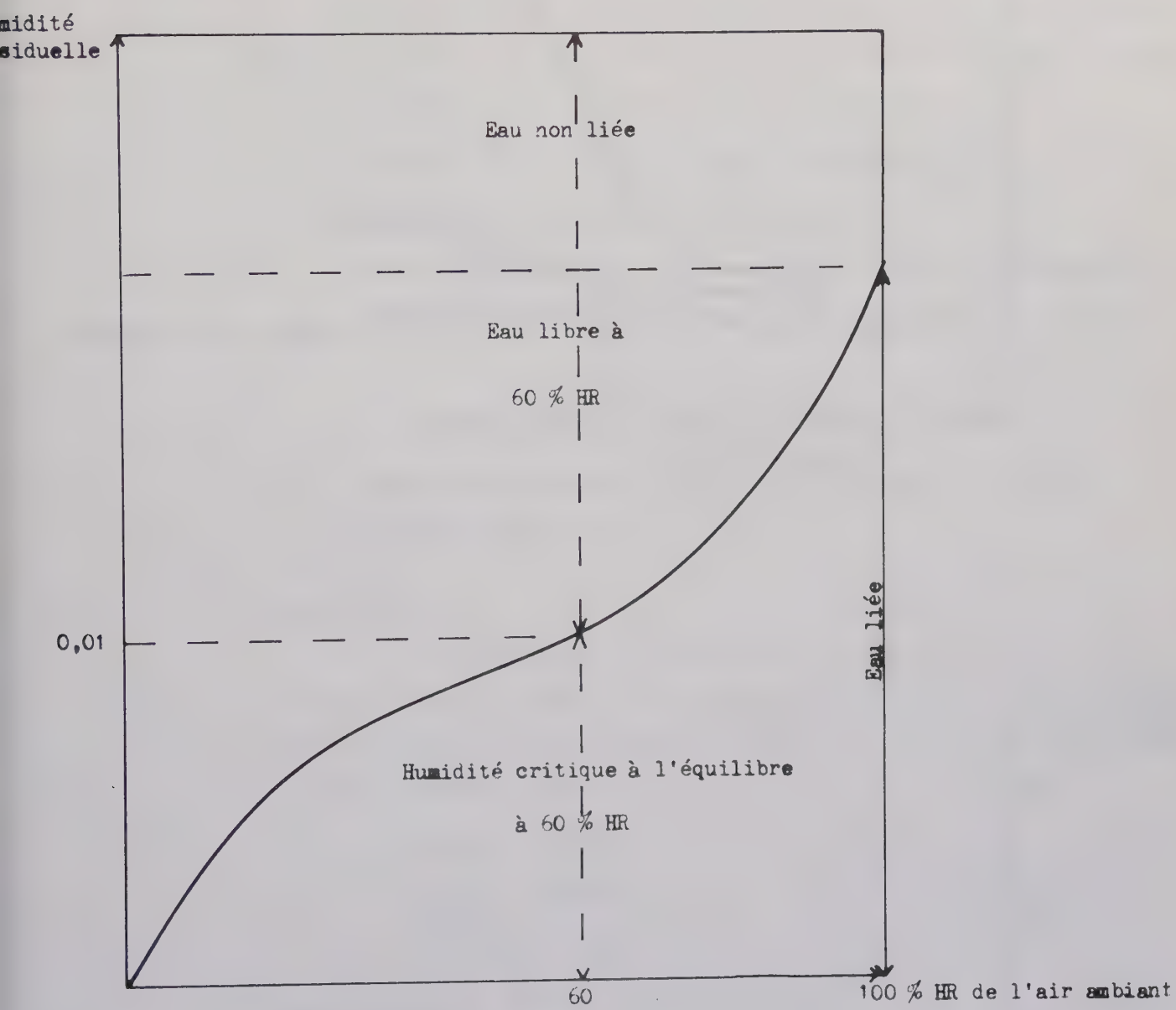


FIG.n°11. Humidité résiduelle en fonction de l'humidité relative de l'air ambiant pour une substance hygroscopique d'après SCOTT (36)

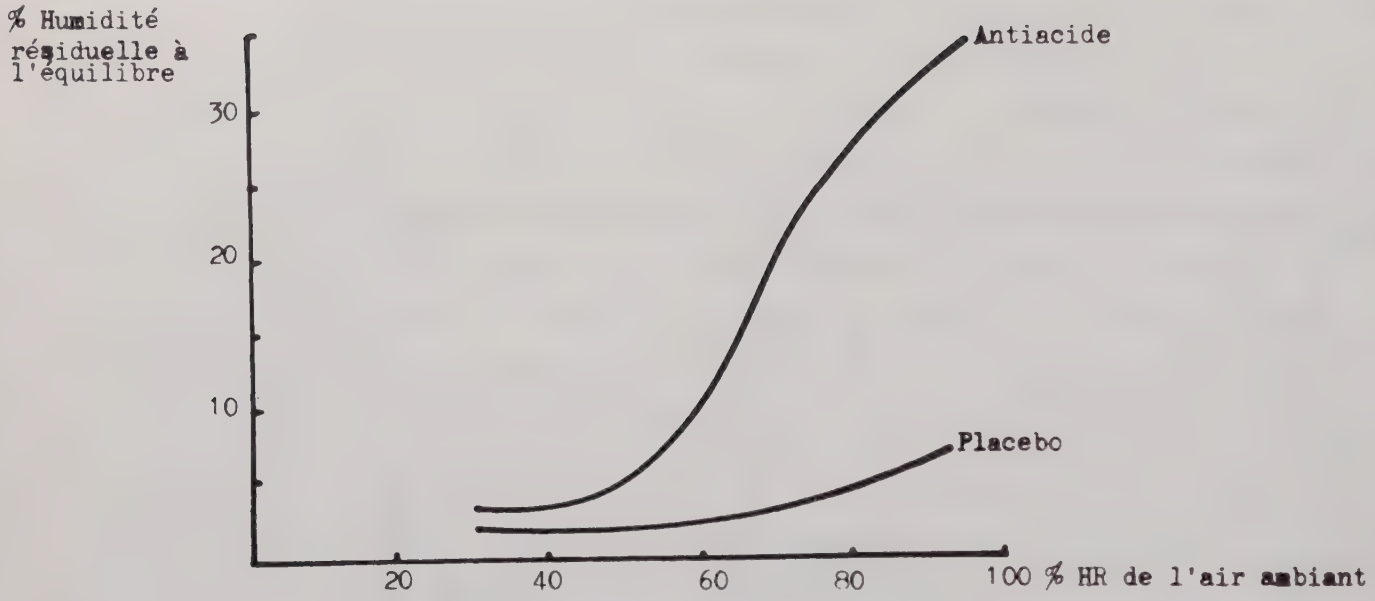


FIG.n°12. Granulé antiacide et granulé placebo d'après SCOTT (36).

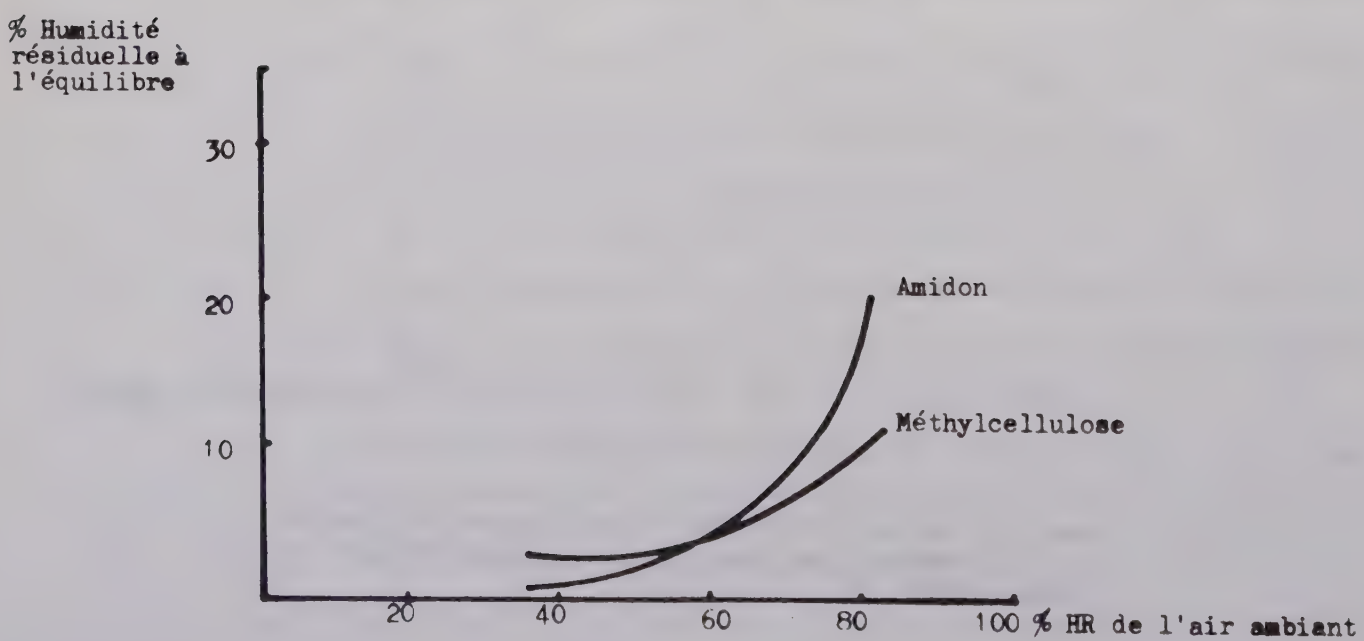


FIG.n°13. Désintégrants, d'après SCOTT (36)

Pour des humidités relatives inférieures à 100 %, le solide perd toute son eau non liée et une certaine quantité d'eau liée jusqu'à ce qu'il soit en équilibre avec l'humidité de l'atmosphère environnante. La somme des deux eaux perdues est l'eau libre à l'humidité relative considérée.

SCOTT et Coll (36) ont déterminé les courbes humidité résiduelle -humidité relative de l'air ambiant pour un certain nombre de produits :

. Diluants = mannitol, lactose, kaolin

. Liants = éthylcellulose, méthylcellulose

. Désintégrants= amidon, bentonite, etc...

. Lubrifiants = talc, acide stéarique, stéarate de magnésium

. Un granulé placebo et des comprimés répondant à la formule :

- Lactose..... 85 %
- Méthylcellulose (400 cps).... 5 %
- Amidon..... 10 %

. Un granulé antiacide : trisilicate de magnésium mouillé par du sirop de sucre.

Mode opératoire

15 g de produit ou 50 à 100 comprimés sont placés dans des enceintes closes contenant des solutions sursaturées de sels fortement hygroscopiques. Ces solutions, à 25° C ± 1° C, donnent des humidités relatives bien définies.

- Phosphate d'ammonium..... 93 % HR
- Sulfate d'ammonium..... 81,1 % HR
- Chlorure d'ammonium + nitrate de potassium }..... 71,2 % HR
- Nitrate de magnésium hexahydraté..... 52 % HR
- Carbonate de potassium dihydraté..... 43 % HR
- Chlorure de calcium hexahydraté..... 31 % HR

Quand l'échantillon atteint un poids constant, l'humidité (LOD) est déterminée à la balance CENCO (90 volts - 7 mn). L'humidité mesurée par rapport au poids de produit humide (LOD) est convertie en humidité mesurée par rapport au poids de produit sec (MC).

- Les courbes obtenues avec le granulé antiacide et le granulé placebo sont représentées dans la figure n° 12. Elles montrent que le granulé antiacide est plus avide d'eau que le granulé placebo. Elles ont, en outre, un intérêt pratique. A 40 % HR, par exemple, l'humidité résiduelle du granulé placebo est de 1 % environ. On peut en déduire que, si l'on sèche un tel granulé avec un air ambiant contenant 40 % d'HR, il sera impossible d'obtenir une humidité résiduelle inférieure à 1 %.

- Les courbes obtenues avec les désintégrants sont schématisées dans la figure n° 13. Comme il pouvait être attendu, ces produits sont très avides d'eau.

- Les lubrifiants (talc, stéarate de magnésium...), en revanche, sont tous caractérisés par une humidité à l'équilibre très faible (inférieure à 0,5 %). Ce résultat est en accord avec la faible hydrophylie de ces produits.

Il est à noter que la connaissance des valeurs des humidités à l'équilibre des différents composés entrant dans un mélange permet de prévoir l'humidité finale de ce mélange dans une atmosphère à humidité relative connue. Il suffit de tenir compte de la proportion des différents produits dans le mélange.

2.6 - Travaux de THURN (37)

THURN en 1970 a étudié le mélange, la granulation et le séchage de poudres dans un appareil à lit d'air fluidisé.

Ses travaux sont particulièrement intéressants dans la mesure où leur objet est proche de celui de mes propres recherches. THURN, en effet, s'est efforcé de mettre au point une méthode permettant de suivre le séchage d'un produit sans avoir à effectuer à intervalles réguliers la détermination de son humidité résiduelle. La technique proposée est fondée sur l'enregistrement des caractéristiques de l'air à l'entrée et à la sortie du séchoir.

Pour ces recherches, divers granulés ont été utilisés, notamment des granulés à base de lactose ou d'amidon mouillés par du sirop de sucre, de la PVP dans l'isopropanol, de la gélatine. Les différentes caractéristiques des airs d'entrée et de sortie du séchoir sont mesurées à l'aide de cellules semi-conductrices étalonnées dont les résistances varient en fonction de l'humidité relative et de la température de l'air ambiant.

Les principales conclusions à retenir sont les suivantes :

- Il existe une relation linéaire entre la teneur en eau du granulé et l'humidité absolue de l'air sortant de l'appareil lorsque les valeurs sont représentées en coordonnées semi-logarithmiques.
  Dans ces conditions, deux déterminations suffisent pour tracer la courbe et pour prévoir la fin du séchage.

- Tout changement dans les conditions du séchage modifie le déroulement de ce dernier.

- La fin du séchage est atteinte lorsque l'humidité de l'air à la sortie devient égale à celle de l'air à l'entrée.

- Le déroulement du processus du séchage est reproductible.

3 - TRAVAUX SUR LES SECHOIRS A LIT D'AIR FLUIDISE

3.1 - Principe de la fluidisation (38) (39)

Lorsqu'un courant de gaz traverse une masse de poudre de bas en haut, les particules sont soulevées et il y a fluidisation de la poudre. Le phénomène n'apparaît que si la force exercée est supérieure au poids de la masse.

A l'état "fluidisé", les propriétés de la poudre semblent se rapprocher de celles de vrais fluides (mobilité, densité, viscosité...). Certains corps flottent à la surface alors que d'autres s'écoulent au sein de la masse. L'ensemble donne aussi l'impression visuelle d'un liquide (40).

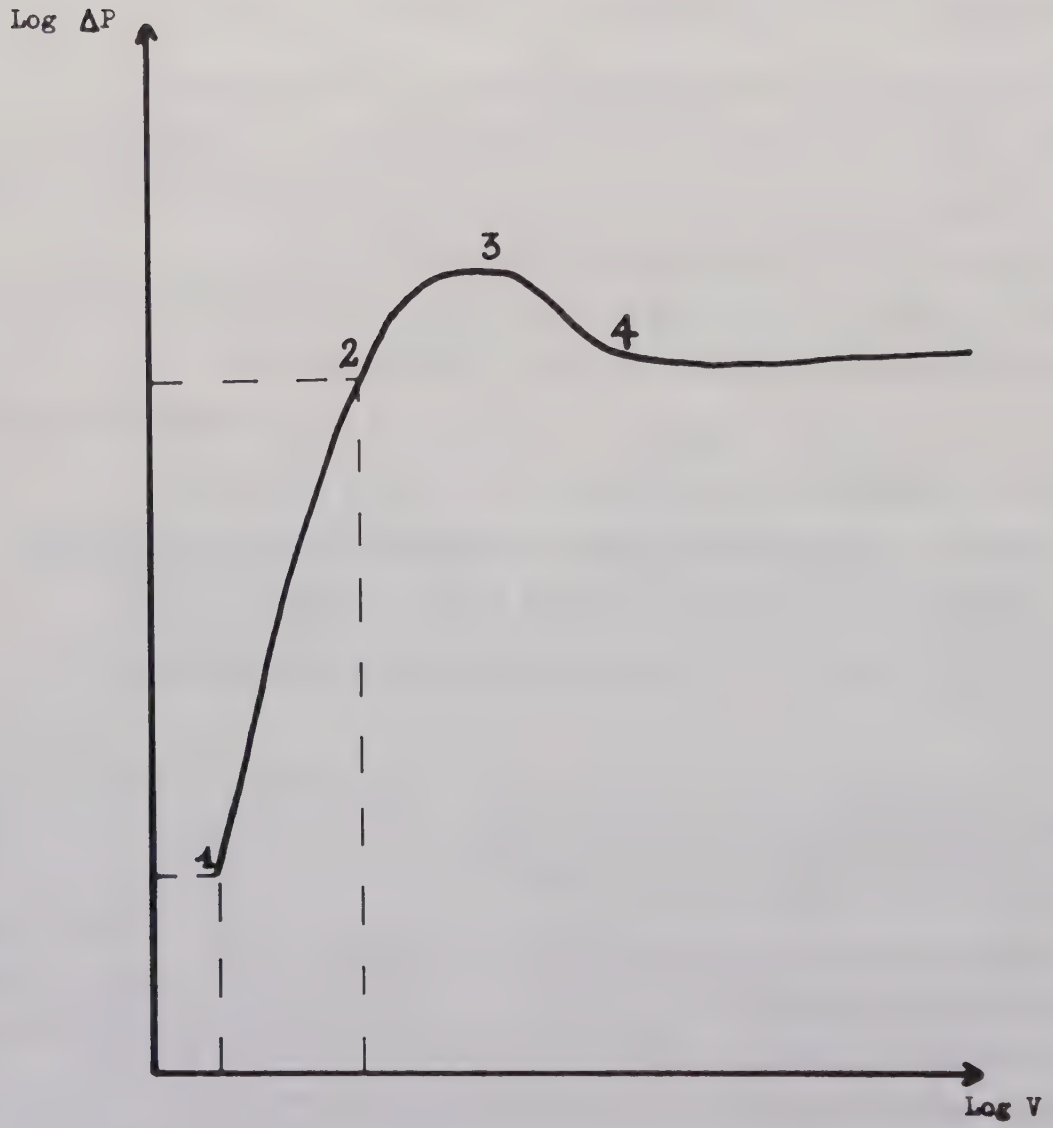


FIG.n°14. Représentation du gradient de pression en fontion du logarithme de la vitesse de l'air dans un lit d'air fluidisé, d'après KNEULE (38)

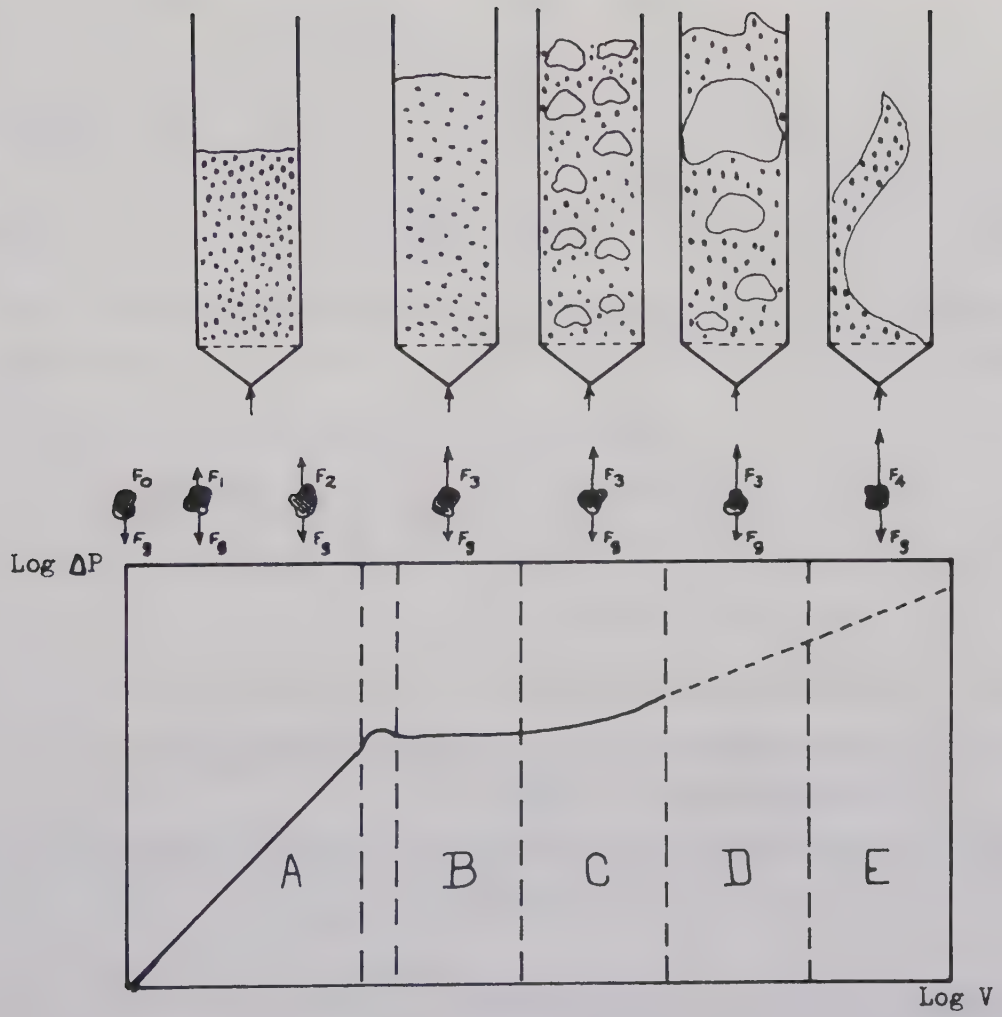


FIG.n°15. Les différentes étapes de la fluidisation d'après RIDGWAY (41)

La figure n° 14 représente le gradient de pression ΔP en fonction de la vitesse du courant gazeux traversant un produit réduit à l'état de petits grains. La partie de la courbe qui est linéaire en échelle logarithmique est celle correspondant aux vitesses du fluide pour lesquelles il n'y a pas encore déplacement libre des particules.

A partir du point 2, le lit de poudre perd sa consistance. En 3, la perte de pression atteint son maximum : jusqu'à ce point la hauteur du lit peut augmenter de 5 à 10 %. Lorsque la vitesse croît davantage, la chute de pression diminue puis reste sensiblement constante à partir de 4. Dans cette zone qui correspond à la fluidisation proprement dite, le lit se dilate quand la vitesse du fluide qui le traverse s'accroît. Le point 4 est dit point de turbulence et marque la limite entre la couche en vrac et le lit fluidisé.

Le gradient de pression qui s'installe dans la région du lit fluidisé peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{\Delta P}{l} = (\gamma_s - \gamma_g)\ (1 - \Phi) = (\rho_s - \rho_g)\ (1 - \Phi)\ \frac{g}{9{,}81}$$

où l = hauteur de la couche

Φ = porosité du lit fluidisé

γ_s, ρ_s = respectivement poids par unité de volume (Kp/m3) et densité du produit (kg/m3)

γ_g, ρ_g = respectivement poids par unité de volume (Kp/m3) et densité du produit à l'état fluidisé.

3.2 -Les différentes étapes de la fluidisation

Les différentes étapes de la fluidisation ont été décrites par RIDGWAY et Coll (41). Elles sont schématisées dans la figure n° 15.

L'état A correspond à l'état initial du lit de poudre. Lorsque la pression du courant gazeux augmente, le gaz est propulsé à travers la poudre

et il y a une expansion du lit (état B). A partir d'un certain moment, la relation entre la pression appliquée et le débit de l'air cesse d'être uniforme car le lit jusque-là statique acquiert soudain une certaine mobilité (état C). Ensuite, de faibles augmentations de pression suffisent pour modifier profondément l'écoulement, pour accroître les espaces interparticulaires et pour conduire à la formation de poches (états D et E). Dans certains cas, des particules peuvent être entrainées hors du lit.

Selon RIDGWAY, le principal élément à connaître dans un lit fluidisé est la vitesse minimale du courant gazeux nécessaire à l'obtention de la fluidisation. C'est la vitesse pour laquelle la force de soulèvement est égale au poids des particules et à partir de laquelle,la poudre commence à entrer dans l'état de fluidisation. De nombreuses équations ont été proposées pour calculer cette vitesse. Celle de LEVA (42) semble la plus satisfaisante car elle est valable pour différentes formes ou tailles de particules et différents gaz fluidisants.

Cette équation est la suivante :

$$G = 688 \times D_p^{1,82} \frac{P_f \, (P_s - P_f)^{0,94}}{\mu}$$

G = vitesse minimale du courant gazeux nécessaire à la fluidisation

D_p = diamètre moyen des particules

P_s et P_f = densité respective des particules et du gaz fluidisant

μ = viscosité du gaz fluidisant.

3.3 -Propriétés des lits fluidisés

Les propriétés physiques des systèmes fluidisés ont été étudiées par MATHESON et Coll (43) lors d'une étude de catalyseurs destinés à l'industrie pétrolière. Les auteurs ont montré que la phase de fluidisation parfaite, continue et homogène correspond à une densité bien définie de la masse. Cette densité augmente avec la taille et la densité des particules. LEWIS (44) a montré pour sa part que la fluidisation des petites particules est bien meilleure que celle des grosses particules.

3.4 -Transmission de chaleur au sein d'un lit fluidisé

La transmission de chaleur entre le courant gazeux et les particules est l'un des problèmes les plus importants posés par l'étude des lits d'air fluidisé. Il y a en principe deux types de transmission à considérer :

- la transmission de la chaleur entre le courant gazeux et les particules,
- la transmission de la chaleur entre les particules et les parois de l'appareil.

En fait, lors d'un séchage en lit d'air fluidisé, la seconde possibilité est généralement d'importance secondaire car la chaleur est apportée par l'intermédiaire du gaz et non par la paroi.

Selon MICKLEY et Coll (45), les facteurs influençant la transmission de la chaleur sont les suivants :

- les propriétés des matériaux telles que la conductivité thermique, la densité et la viscosité du gaz fluidisant, la densité, la chaleur spécifique et la conductibilité thermique du solide en fluidisation,
- les conditions de travail telles que la taille, la forme des particules, la vitesse relative du gaz, etc..

Certains auteurs, MICKLEY et Coll (45), WICKE et Coll (46) (47) (48) notamment, ont essayé de comparer les différences de transmission de la chaleur entre le lit d'air fluidisé et l'étuve en faisant intervenir les vitesses relative de l'air par rapport au produit à sécher, les gradients de pression de l'air à l'entrée et à la sortie du séchoir. Des nombreuses hypothèses émises, il ressort que le coefficient de transmission de chaleur en lit d'air fluidisé est supérieur à celui en étuve.

PETERS et Coll (49) ont introduit la notion de "capacité de transport de chaleur". Cette grandeur, caractéristique du flux de chaleur dans les couches turbulentes, englobe plusieurs phénomènes, notamment la conduction calorifique dans le fluide et les particules. Par rapport à la conductivité thermique des métaux, la capacité de transport des couches turbulentes présente, selon les auteurs, des valeurs particulièrement élevées, par exemple 3 à 5 fois celle de l'argent.

Cette capacité de transport élevée explique que les équilibres de température soient rapides à s'établir dans les couches turbulentes. En 1961, SUNKOORI et Coll (50) ont proposé une méthode permettant de calculer les coefficients de transfert de chaleur et ont montré que ce coefficient augmente avec le diamètre des particules et leur vitesse. Ces résultats ont été confirmés par HENWOOD en 1970 (51). Cet auteur a, par ailleurs, montré que le coefficient de transfert dépend non seulement de la taille des particules mais aussi de la nature chimique du gaz. La composition du produit n'aurait pas d'importance.

Il convient aussi de noter un travail de BAKER (52) qui, dans un article rassemblant 242 références, a résumé la majeure partie des travaux publiés jusqu'en 1965 sur la transmission de la chaleur dans les lits fluidisés ainsi qu'un travail de HARRIOTT et Coll (53) qui est une étude critique des données et des estimations des coefficients de transfert de chaleur gaz-particules dans les lits fluidisés.

3.5-Cycle de l'air à travers un lit fluidisé

Le cycle de l'air à travers un lit fluidisé est représenté dans la figure n° 16 (54).

L'air utilisé pour le séchage est aspiré à l'état A : 30 % HR, t°C, 2,5 g de vapeur eau/kg air sec.

Il est d'abord porté à l'état B par passage dans un réchauffeur : 5 % HR, t_1° C, 2,5 g de vapeur eau/kg air sec.

Son humidité relative varie mais son humidité absolue reste inchangée. Cet air passe ensuite à travers le granulé à sécher et ressort à l'état C (80 % HR, t_2°C, 16,5 g de vapeur H_2O/kg air sec).

Son humidité absolue s'est élevée car il s'est chargé d'une partie de l'eau contenue dans le granulé. Au cours du séchage, l'état de l'air sortant évolue de C vers B en suivant la droite CB. Le séchage est, en théorie, achevé quand l'air sortant se trouve à l'état B.

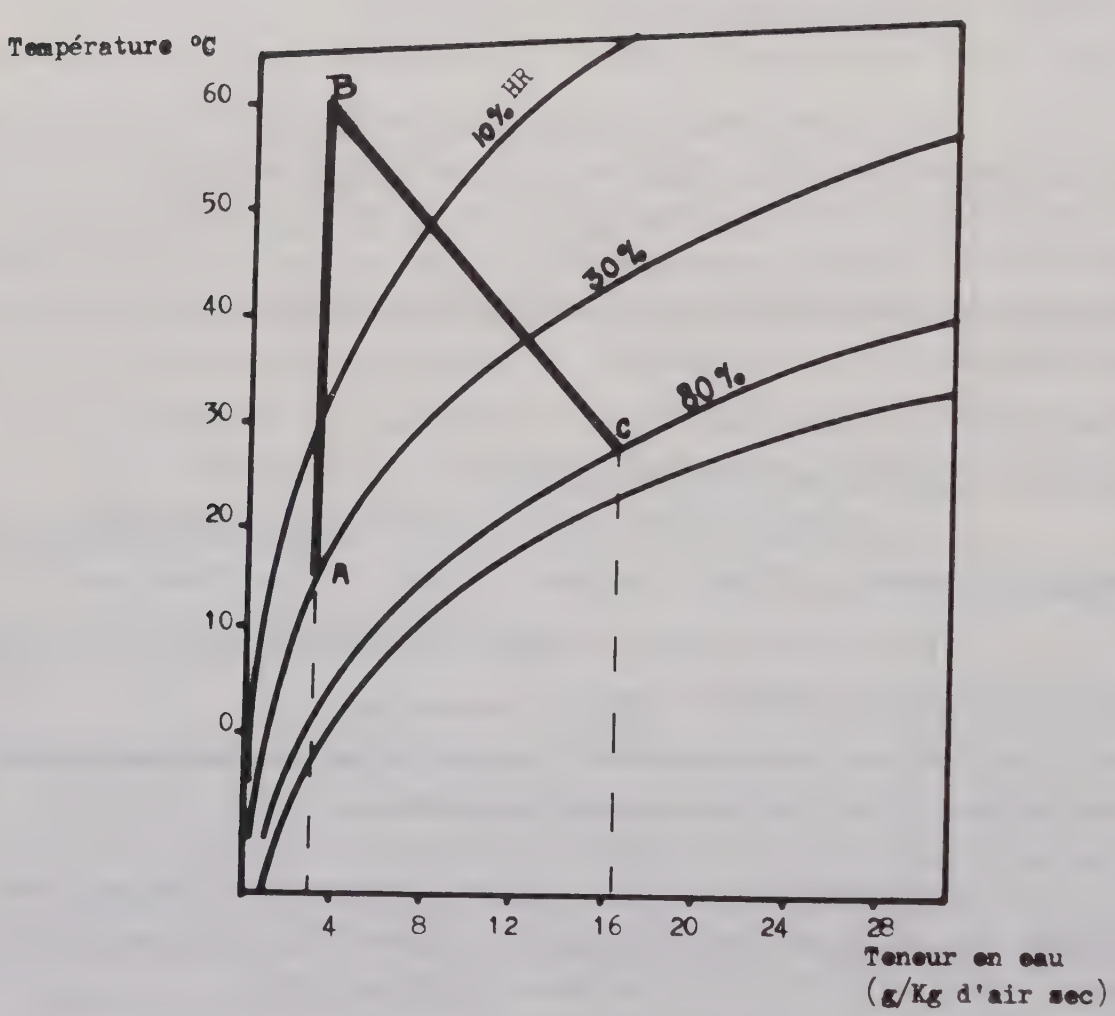
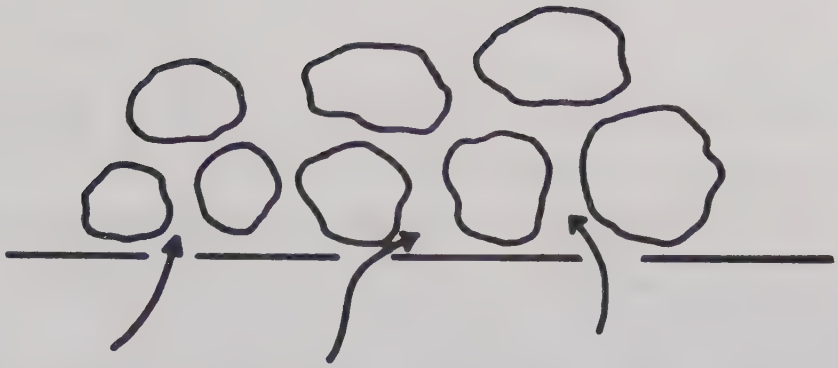
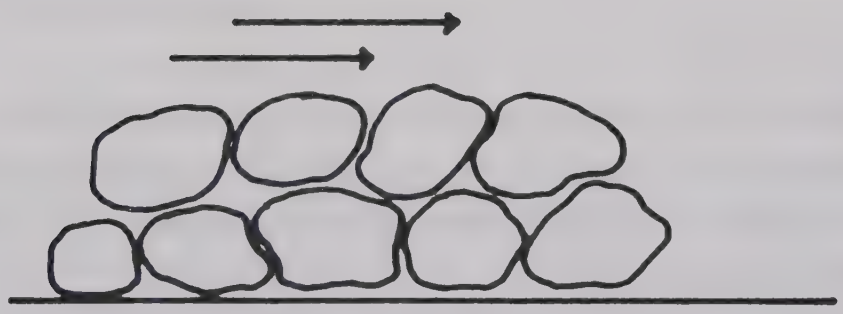


FIG.n°16. Cycle de l'air dans un lit fluidisé.



a) Ecoulement de l'air à travers le produit
(Lit d'air fluidisé)



b) Ecoulement de l'air sur le produit
(Séchoir traditionnel)

FIG.n°17. Ecoulement de l'air lors du séchage

3.6-Avantages du lit d'air fluidisé

Contrairement aux séchoirs traditionnels dans lesquels l'air s'écoule à la surface des produits, dans le séchoir à lit d'air fluidisé l'air passe à travers le produit d'où les temps de séchage extrêmement réduits (figure n° 17).

Le temps nécessaire pour sécher une quantité déterminée de substance dépend de nombreux facteurs tels que : état de l'air utilisé, quantité à sécher, volume d'air introduit dans un temps donné, structure du produit ainsi que sa teneur en eau. Le séchoir rapide à lit d'air fluidisé permet en général d'atteindre des temps moyens de séchage de 5 à 30 minutes par charge La vitesse de séchage est multipliée par 20 par rapport au séchage en étuve.

La transmission de chaleur est environ 25 à 30 fois supérieure à celle obtenue en étuve en raison de l'excellent contact entre l'air et le produit fluidisé.

Les séchoirs à lit d'air fluidisé ont une capacité calorifique de 2 à 6 fois supérieure à celle des étuves.

Le produit à sécher, du fait de l'excellent brassage avec l'air, est mieux protégé pour deux raisons :

- Température homogène donc absence de points de surchauffe,
- Elévation de la température de la substance, seulement en fin de séchage, donc protection du produit contre une température trop élevée pendant un temps trop long.

B - TRAVAUX SUR LA DETERMINATION DE L'HUMIDITE DES SUBSTANCES SOLIDES

L'humidité dans les substances solides peut être déterminée, comme il a été dit page 15 , à l'aide de différentes méthodes. Seuls sont analysés, dans ce chapitre, les travaux portant sur les techniques utilisées au cours de ce travail :

- Méthodes gravimétriques
- Méthodes fondées sur la mesure de la constante diélectrique
- Méthodes au carbure de calcium

1 - TRAVAUX SUR LES METHODES GRAVIMETRIQUES

Les méthodes gravimétriques consistent à sécher le produit puis à déterminer la perte de poids. Le séchage peut être effectué de différentes façons. Seuls seront décrits les travaux dans lesquels il est assuré à l'aide d'un rayonnement infra-rouge (méthode utilisée au cours de ces recherches).

BOUCHARDY et MIRIMANOFF, en 1948, ont utilisé le rayonnement IR pour la détermination de la teneur en eau des pommades (55) puis des extraits secs (56).

PATEL et Coll (57) et FOWLER (15) ont employé le même rayonnement pour le séchage des granulés et noté ses principaux avantages.

COLLETT (58) a déterminé l'humidité de diverses substance pharmaceutiques, en utilisant, comme source de chaleur, une lampe à IR de 400 watts munie d'un réflecteur pour localiser les rayons sur un plateau de 12 cm de diamètre (situé à 10 cm de la lampe). Le plateau sur lequel est déposé l'échantillon est relié à une balance afin de suivre la perte de poids. Dans ces conditions, la température du produit atteint 85°C au bout d'une heure de chauffage, puis se maintient à la même température. Le temps nécessaire au séchage varie suivant les substances (10 à 45 mn). Les résultats obtenus ont été comparés à ceux fournis par une méthode azéotropique au toluène et par un séchage à l'étuve. Les différences observées dépendent de la nature du produit.

BAUER (59), en 1968, a déterminé l'humidité de plusieurs produits à l'aide de trois méthodes : balance thermogravimétrique CENCO, séchage à l'étuve, séchage sous vide en présence d'un deshydratant (anhydride phosphorique). Les résultats ont été comparés à ceux fournis par la technique de KARL-FISCHER.

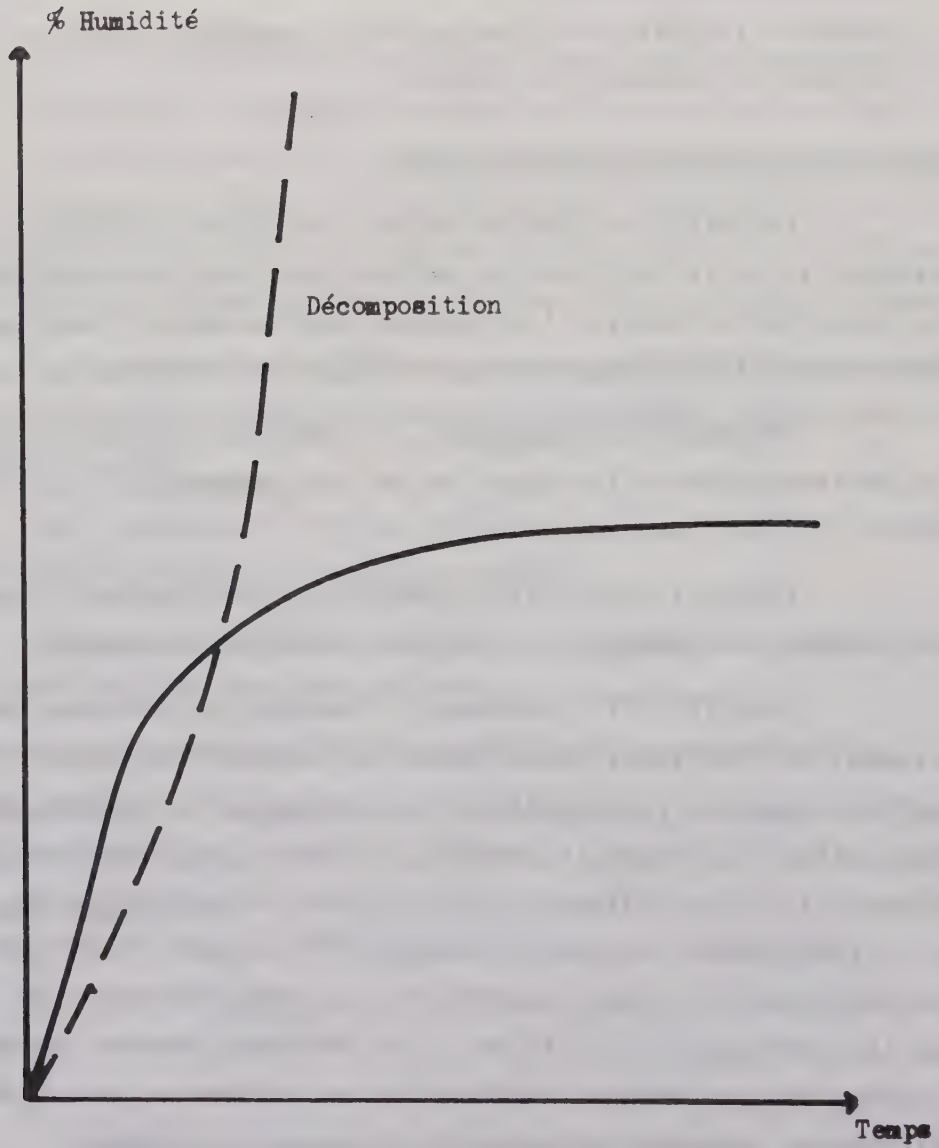


FIG.n°18. Humidité, en fonction du temps, déterminée à l'aide d'une thermobalance, d'après BAUER (59)

Selon l'auteur, la thermobalance CENCO ne fournit des résultats acceptables qu'à condition que l'eau du produit soit évaporée sans altération chimique de ce dernier. La courbe humidité en fonction du temps (figure n° 18) doit présenter un plateau.

L'absence de plateau est le signe d'une décomposition. Suivant le voltage affiché qui conditionne la température à l'intérieur du produit, le temps d'établissement du plateau est plus ou moins long.

Il convient, pour que les résultats soient valables, d'utiliser le voltage qui permet l'élimination de la totalité de l'eau sans décomposition de la substance.

Les résultats fournis par la méthode de KARL-FISCHER sont du même ordre de grandeur mais peuvent présenter des différences allant jusqu'à 5 %. Il convient pour effectuer des mesures comparatives avec la balance CENCO de travailler toujours dans les mêmes conditions.

2 - TRAVAUX SUR LES METHODES FONDEES SUR LA MESURE DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE

Les appareils permettant de déterminer l'humidité, fondés sur la mesure des variations de la capacité d'un condensateur dont la substance à analyser sert de diélectrique, sont employés dans de nombreuses industries, telles l'industrie alimentaire, du bois, des céramiques, du tabac (60).

En 1952, FERRAND (61) a signalé la possibilité d'utiliser de telles méthodes pour la détermination de l'humidité des granulés destinés à la compression.

2.1 - Généralités sur les méthodes de mesure de l'humidité reposant sur les propriétés diélectriques des corps (62)

Il est bien connu qu'il existe une relation étroite entre la constante diélectrique d'un corps et son taux d'humidité. Tout matériau non métallique, introduit à l'état sec dans un champ électrique, devient le siège d'une polarisation diélectrique qui influe sur sa permittivité (constante diélectrique). Or, cette dernière dépend d'un certain nombre

de facteurs et elle varie notamment dans le même sens que la teneur en eau du matériau. Elle est nettement plus grande dans un produit humide, du fait de la polarité élevée de l'eau et de sa conductibilité importante. En outre, la constante diélectrique est encore plus élevée si l'eau contient des substances dissociées. Il convient, toutefois, de signaler que les remarques précédentes ne sont pas valables pour toutes les formes d'eau. C'est ainsi que l'eau liée chimiquement et l'eau de cristallisation perdent leurs caractéristiques diélectriques spécifiques.

a) Mesure de la permittivité d'un matériau

Elle consiste à placer un échantillon de la substance entre les armatures d'un condensateur et à mesurer la capacité de ce dernier. La substance sert alors de diélectrique.

La capacité d'un condensateur est donnée par la formule :

$$C = \frac{K \cdot S}{e}$$

K est la constante diélectrique du matériau
S est la surface des armatures
e est l'épaisseur du diélectrique

Les valeurs de S et de e sont constantes pour un même appareil. Quand on met un matériau dans l'appareil, seul K, c'est-à-dire la valeur de la constante diélectrique, varie. Cette unique variable permet de relier directement la variation de l'humidité du matériau à la variation de la capacité.

b) Remarques sur les caractéristiques diélectriques de l'eau

Les caractéristiques diélectriques de l'eau dépendent de la manière dont elle est répartie dans une substance solide. Lorsqu'elle est contenue dans des capillaires très fins ou à l'état de couche monomoléculaire, l'eau présente une faible permittivité. Cette particularité est sans doute due aux forces qui s'exercent à l'interface entre le matériau et l'eau. Ces forces freinent la rotation des

dipôles de polarisation comme si la viscosité était augmentée. Les principales conséquences sont les suivantes :

- La permittivité varie suivant que le matériau est hygroscopique ou non.

  . Matériaux poreux hygroscopiques : Dans le cas de ces matériaux, la permittivité ne croit que faiblement lorsque le taux d'humidité augmente. Cette remarque vaut, tant que l'eau n'est qu'adsorbée sur les parois des capillaires. Elle cesse d'être valable quand la saturation est atteinte.

  . Matériaux non hygroscopiques : Le même phénomène se produit dans le cas où l'eau est adsorbée en couche très mince à la surface de granulés de matériaux non hygroscopiques. Dans ce cas, la granulométrie du produit intervient. Pour une même humidité, la constante diélectrique est plus faible si la granulométrie est moins grande. Dans ce cas, en effet, la surface disponible pour l'adsorption de d'eau est plus importante.

  En revanche, lorsque l'eau est à l'état de gouttelettes à l'intérieur de pores de grande dimension ou lorsqu'elle est répartie en couche assez épaisse à la surface de grains non poreux, la permittivité est nettement plus élevée.

  EN RESUME :

  - Les matériaux hygroscopiques humides présentent des permittivités et des pertes diélectriques plus faibles que les matériaux non hygroscopiques.
  - Les matériaux humides à hygroscopicité moyenne se comportent au point de vue diélectrique comme des matériaux non hygroscopiques contenant un taux d'humidité plus élevé.
  - Les matériaux humides non hygroscopiques présentent des pertes diélectriques et une permittivité qui augmentent avec la dimension des particules.
  - Les matériaux humides à structures différentes peuvent présenter, pour la même humidité, des permittivités et des pertes diélectriques de valeurs très différentes.

2.2 - Réalisations pratiques

NEBE (63) puis FRAUCH et Coll (64) ont utilisé cette méthode pour la détermination rapide et directe de l'humidité dans des excipients pharmaceutiques, des granulés, comprimés, dragées et capsules molles.

Ils ont trouvé que la température et la densité du matériau influencent les résultats. Des courbes d'étalonnage sont nécessaires pour la détermination de la teneur en eau. Les formes pharmaceutiques ne subissent aucun changement physique ou chimique avant ou durant l'analyse. Selon les auteurs, les résultats sont reproductibles et suffisamment précis. Les déterminations diélectriques peuvent, de plus, fournir des indications sur la nature de la liaison de l'eau ainsi que sur la structure physique et chimique du matériau analysé.

WOLFE (65) a utilisé une méthode dans laquelle l'eau est extraite à l'aide d'un solvant anhydre puis dosée par mesure de la constante diélectrique. Cette méthode , d'après l'auteur, peut être utilisée notamment pour la détermination de l'eau dans les grains de céréales. L'avantage de cette technique réside dans l'élimination, par exemple, de l'influence des substances ionisées éventuellement présentes dans l'échantillon analysé.

3 - TRAVAUX SUR LES METHODES AU CARBURE DE CALCIUM

La réaction entre le carbure de calcium et l'eau donnant de l'acétylène est largement utilisée pour la détermination de l'humidité. Cette méthode est susceptible de présenter une grande sensibilité puisqu'un gramme d'eau donne environ 620 cm^3 d'acétylène à la température et à la pression ordinaires.

Dès 1910, ROBERTS et FRASER (66) l'ont utilisée et ont mesuré le volume d'acétylène dégagé par déplacement d'une solution saturée de chlorure de sodium (solution dans laquelle l'acétylène est insoluble).

En 1952, KLOCKMANN (67) a employé la même méthode, en pratiquant la réaction dans un vase étanche en acier, relié à un manomètre. Le carbure de calcium est placé dans une ampoule qui est brisée par agitation du vase. Le dégagement d'acétylène provoque un accroissement de pression à partir duquel la quantité d'eau présente dans l'échantillon peut être calculée. La précision, selon l'auteur, est de 3 %.

DANGOUMAUX et Coll (68) ont appliqué une méthode similaire au dosage de l'eau dans les huiles et les graisses, après dissolution de l'échantillon dans l'éther de pétrole.

Notons que la quantité d'acétylène formé peut être déterminée après absorption par une solution ammoniacale d'un sel de cuivre. Il se forme de l'acétylure de cuivre qui peut être dosé par voie colorimétrique.

L'acétylène peut également être analysé par chromatographie en phase gazeuse (17).

Actuellement, les méthodes utilisées sont proches de celles de KLOCKMANN. Les améliorations n'ont guère porté que sur le mode d'agitation et la mesure des pressions (manomètres plus précis).

III - TRAVAUX PERSONNELS

L'objet principal de ce travail, comme il a déjà été dit dans l'introduction, était de mettre au point une méthode permettant de suivre le séchage d'un granulé dans un séchoir à lit d'air fluidisé.

Ces recherches, comme il a été précisé aussi, ont été réalisées en quatre étapes principales :

- La première correspond à des travaux préliminaires. Elle a consisté à mettre au point d'une part, un granulé facile à fabriquer dans des conditions reproductibles et d'autre part une méthode permettant de doser avec suffisamment de précision l'humidité résiduelle de ce granulé.
- La deuxième est consacrée à une étude de l'influence de l'humidité relative de l'air ambiant sur l'humidité résiduelle à l'équilibre du granulé choisi.
- La troisième est une étude de l'influence de la granulométrie et de la nature du liant sur le séchage du granulé.
- La quatrième partie enfin est celle qui est effectivement consacrée à la mise au point d'une technique permettant de suivre l'évolution du séchage d'un granulé dans un séchoir à lit fluidisé. Deux types d'essais ont été réalisés :
  - Les premiers ont porté sur des méthodes dites directes consistant à suivre le séchage du granulé par détermination de son humidité résiduelle à des intervalles de temps donnés. Ils ont consisté, pour l'essentiel, à tester deux techniques de détermination de l'humidité dont la rapidité paraîssait à priori suffisante pour éviter toute interruption de la production.
  - Les seconds ont été consacrés à l'étude de méthodes dites indirectes et ils se sont déroulés en deux temps.

    Dans un premier temps, ils ont consisté à chercher des relations existant entre l'humidité du granulé contenu dans le séchoir et divers autres paramètres (température du granulé, température et humidité relative de l'air sortant du séchoir) dont la mesure était susceptible d'être utilisée pour suivre l'évolution du séchage.

    Dans un deuxième temps, deux méthodes fondées sur l'enregistrement en continu de la température et de l'humidité relative de l'air sortant du séchoir, ont été testées à l'échelon industriel.

A - *TRAVAUX PRELIMINAIRES*

Comme il vient d'être dit, l'ensemble du travail ne pouvait être mené à bien qu'à deux conditions.

Il fallait, d'une part, disposer d'un granulé de formule simple, stable à la chaleur et facile à fabriquer dans des conditions parfaitement reproductibles.

Il fallait, d'autre part, posséder une méthode de référence permettant de doser l'eau dans le granulé avec suffisamment de précision.

Les recherches décrites dans ce chapitre comportent de ce fait deux parties :

- La mise au point d'un granulé répondant aux exigences précédentes.
- La mise au point d'une méthode de détermination de l'humidité résiduelle du granulé avec suffisamment de précision.

1 - MISE AU POINT D'UN GRANULE

Lors de cette partie du travail, j'ai procédé à la détermination des principales caractéristiques des matières premières utilisées, à la mise au point d'un procédé de fabrication et à l'étude des caractéristiques du granulé obtenu.

1.1 - Détermination des principales caractéristiques des matières premières utilisées

Les matières premières employées sont le lactose, l'amidon de blé, la fécule de pomme de terre et l'eau purifiée. Toutes répondent aux normes de la VIIIè édition de la Pharmacopée française.

Il a été procédé en plus sur chacune d'elles aux déterminations suivantes : granulométrie, humidité, densité apparente.

- Détermination de la granulométrie

Elle a été effectuée sur une série de tamis ayant pour largeurs de mailles : 37 µ - 52 µ - 75 µ - 90 µ et 120 µ.

100 g de poudre sont déposés sur le tamis ayant la plus large ouverture de mailles et l'ensemble des tamis superposés est soumis à des vibrations (Appareil SCHALLFIX).(°)

La détermination des refus pour chaque tamis est réalisée par pesées des différents tamis avant et après vibration. Les résultats sont exprimés en pourcentage.

- Détermination de l'humidité

La technique utilisée est celle décrite ultérieurement (page 81).

- Détermination de la densité apparente (69)

Elle a été faite dans une éprouvette graduée de 30 ml de volume et de 25 mm de diamètre. Deux volumes sont déterminés : le volume avant tassement (vol. max.) puis le volume après tassement (vol. min.).

Les valeurs obtenues permettent de calculer :

. un volume dit moyen = $\frac{\text{Vol. max. + 2 vol.min.}}{3}$

. puis la densité apparente = $\frac{\text{Vol. moyen (cm3)}}{\text{P.E (g)}}$

P.E = prise d'essai

Les résultats trouvés sont les suivants :

- Lactose

. granulométrie :

50 % des particules sont comprises entre 90 et 120 µ. Le reste est réparti inégalement autour de cette classe.

(°) Produits et procédés techniques - 235, rue du Faubourg St-Honoré Paris-VIIIè

. Humidité :

3,5 à 5 % suivant les lots utilisés.

. Densité apparente :

1,36 cm3/g (valeur moyenne)

- Amidon

. Granulométrie :

70 % des particules ont une taille inférieure à 37 µ.
Les 30 % restants sont répartis inégalement dans les classes supérieures à 37 µ.

. Humidité :

10 à 13 % suivant les lots utilisés.

. Densité apparente :

1,65 cm3/g (valeur moyenne).

- Fécule de pomme de terre

. Granulométrie :

70 % des particules ont une taille inférieure à 37 µ.
Les 30 % restants sont répartis inégalement dans les classes supérieures à 37 µ.

. Humidité :

3 à 4 % suivant les lots utilisés.

. Densité apparente :

1,26 cm3/g (valeur moyenne).

1.2 - Fabrication du granulé

1.2.1 - Composition

La formule choisie est la suivante :

lactose	67 %
amidon de blé	29,8 %
fécule de pomme de terre (empois)	3,2 %
	100,0 %

La proportion d'eau purifiée utilisée pour la préparation de l'empois est de 30 % par rapport à la masse.

1.2.2 - Préparation du granulé

Après un certain nombre d'essais préliminaires, le mode opératoire qui a été retenu est le suivant :

Le mélange des poudres est réalisé dans un mélangeur planétaire "COLLETTE" (type MP 20)(°) durant 10 minutes. Le mélange est mouillé dans le même appareil par l'empois de fécule refroidi et malaxé durant 10 minutes à vitesse lente (30 tours/mn). La granulation est effectuée à l'aide d'un granulateur "FREWITT" (type KG 400)(°°) - grille ayant une ouverture de maille de 6 mm et un diamètre de fil de 2 mm - et le séchage dans un séchoir à lit d'air fluidisé "AEROMATIC" (type ST 5)(°°°). L'unité de fabrication est de 3 kg.

1.3 - Détermination des principales caractéristiques du granulé

Comme pour les matières premières, il a été procédé aux déterminations suivantes : granulométrie, humidité, densité apparente.

Les résultats obtenus sont les suivants :

A la sortie du granulateur, les grains étant humides ont un diamètre moyen de 6 mm. L'humidité varie de 25 à 27 % suivant les lots de fabrication. La densité apparente est de 1,6 cm3/g (valeur moyenne).

(°) SDMI - 69 rue Hélène Cocherec - 93 - AUBERVILLIERS

(°°) EURAF - 4 place C. Pecqueur - PARIS 18è

(°°°) REGAMEY - 221 boulevard Davout - PARIS 20è

2 - MISE AU POINT D'UNE METHODE DE REFERENCE POUR LA DETERMINATION DE L'HUMIDITE RESIDUELLE DU GRANULE

L'appareil choisi est une thermobalance à rayonnement IR. Les travaux réalisés ont consisté pour l'essentiel :

- à vérifier la correspondance entre les voltages affichés et les températures obtenues,
- à vérifier la justesse de la graduation de la balance,
- à définir les conditions d'utilisation de la balance.

2.1 - Description de la thermobalance

La thermobalance utilisée est la thermobalance GRONERT - type ULTRAMAT(°) (figure n° 19). C'est une balance de précision, préréglée pour une prise d'essai donnée (10 g). Le séchage est assuré par le rayonnement d'une lampe IR placée au-dessus du plateau portant l'échantillon. La perte de poids est lue directement en pourcentage sur un cadran. La hauteur de la lampe, l'intensité du rayonnement par l'intermédiaire du voltage et les temps d'exposition sont réglables, ce qui permet de choisir les conditions opératoires les plus favorables. L'opération est considérée comme terminée quand le poids du produit reste constant.

Son intérêt repose sur le fait que les rayonnements IR, comme il a déjà été dit, pénètrent en profondeur et permettent l'échauffement de la totalité de la matière. Ce système a l'avantage d'éviter la formation de croûte en surface.

Il convient de noter que les déterminations effectuées sont plutôt du type quantitatif que qualitatif : à la perte d'humidité peut s'ajouter une évaporation de solvants non aqueux demeurés dans le granulé.

Les valeurs données par cet appareil peuvent être différentes de celles obtenues par une méthode chimique telle que celle de KARL FISCHER. Il ne faut pas les considérer en valeur absolue, mais seulement dans un contexte comparatif.

(°) LABO-STANDA 148, rue Maréchal Galliéni - 14 CAEN

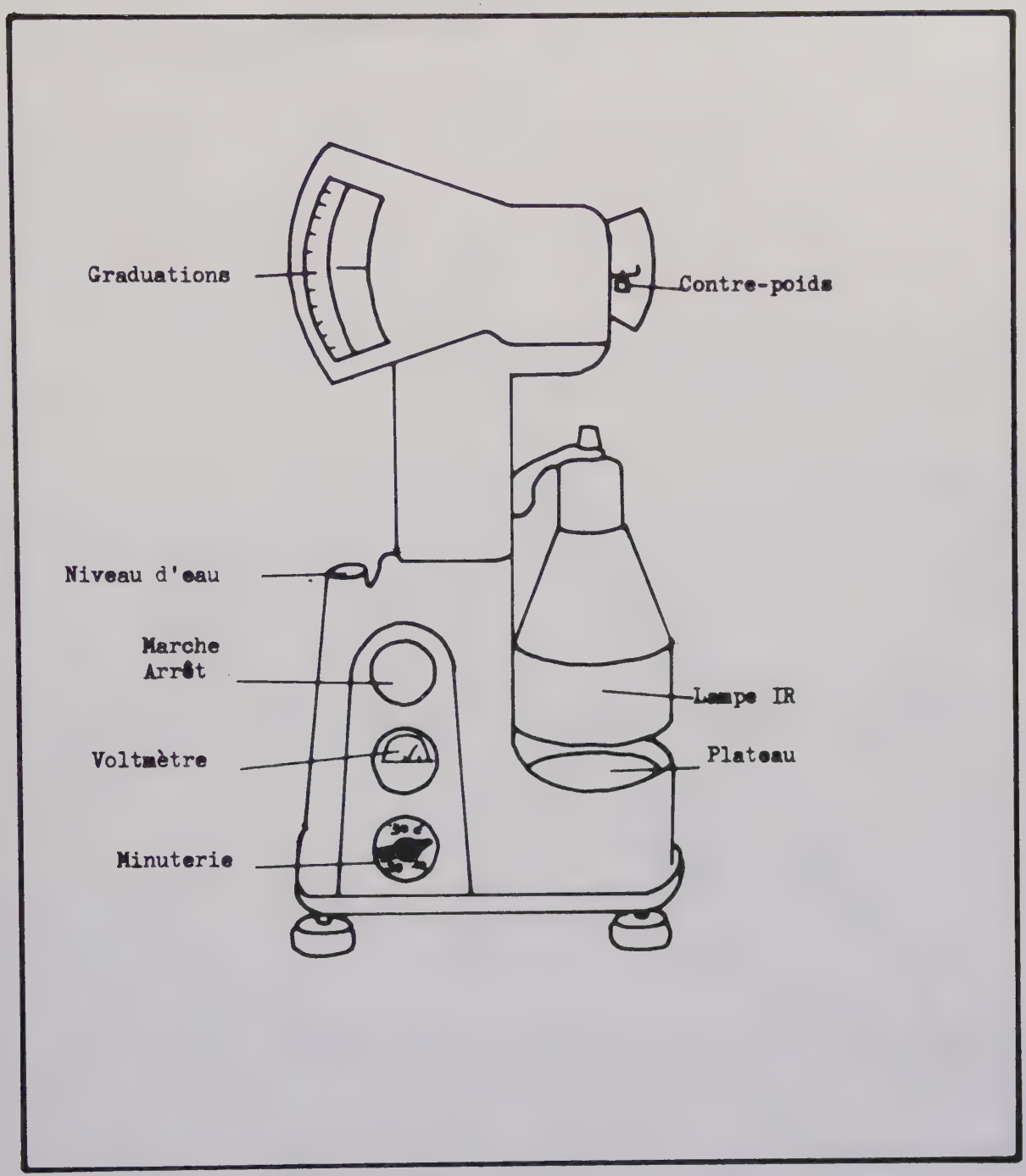


FIG.n°19. Balance à humidité GRONERT-Type ULTRAMAT

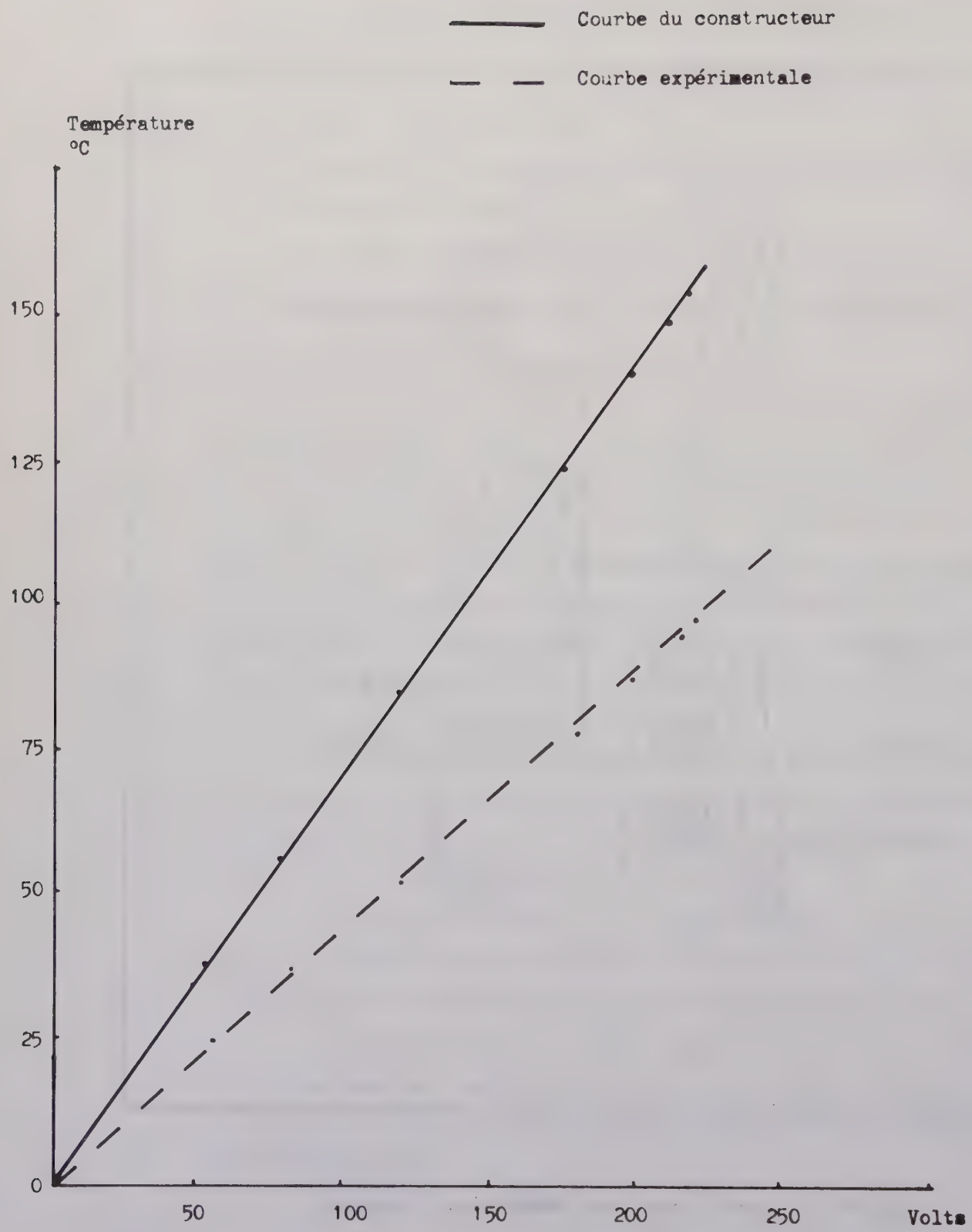


FIG.n°20. Vérification de la correspondance voltage-température (Balance ULTRAMAT)

2.2 - Vérification de la correspondance entre voltages affichés et températures obtenues

Les valeurs données par le constructeur sont représentées dans le tableau II.

Voltages	t°C
120 V	87,5°C
150 V	112,5°C
200 V	137,5°C
220 V	155 °C

TABLEAU II - Températures obtenues en fonction du voltage à la balance ULTRAMAT (valeurs du constructeur).

Les températures ne peuvent pas être vérifiées directement à l'aide d'un thermomètre, car le réservoir en verre de ce dernier n'absorbe pas les rayons IR. Dans ces conditions, la vérification a été effectuée en mesurant la température d'une couche d'eau placée sous la lampe, à la même distance que le plateau de la balance.

Les valeurs trouvées sont indiquées dans le tableau III et la courbe voltage-température est schématisée dans la figure n° 20.

Voltages	t°C
120 V	56 °C
150 V	67,5°C
200 V	90 °C
220 V	112,5°C

TABLEAU III - Températures obtenues en fonction du voltage à la balance ULTRAMAT (valeurs expérimentales).

Les valeurs sont différentes de celles fournies par le constructeur. Cependant, dans les deux cas, la relation entre le voltage affiché et la température est linéaire.

Les différences enregistrées sont probablement dues à l'utilisation pour l'étalonnage de substances absorbant différemment les IR.

2.3 - Vérification de la justesse de la graduation

Le but était de contrôler que le départ d'un gramme d'eau, sur une prise d'essai de 10 g, correspond bien à une humidité de 10 % lue sur l'échelle de la balance.

Pour cette vérification, différentes techniques, utilisant un poids fixe de substance volatile additionné de 1 g d'eau, ont été essayées mais aucune n'a donné satisfaction.

La méthode finalement retenue est la suivante :

De l'amidon de blé est desséché jusqu'à obtenir une humidité résiduelle nulle à la balance ULTRAMAT, puis rehumidifié par 10 % d'eau. L'eau est répartie en agitant le tout dans un flacon, puis une mesure est effectuée à la balance ULTRAMAT.

Les résultats obtenus ont permis de vérifier la justesse de la graduation de la balance. Dans tous les essais, les 10 % d'eau ont été exactement retrouvés.

2.4 - Choix des conditions opératoires

Au cours de cette partie, deux problèmes ont été envisagés :

- le choix du voltage, c'est-à-dire de la température de séchage,
- le choix du temps de séchage.

2.4.1 - Choix du voltage

Les essais ont été faits avec 10 g de granulé. Trois mesures ont été réalisées à 100, 150 et 200 volts. (hauteur de lampe : 4 cm) (temps de séchage : 40 minutes).

Les résultats obtenus avec 150 et 200 volts sont identiques. Ils sont en revanche inférieurs lorsque le voltage est seulement de 100 volts. Pour ce voltage, la totalité de l'eau n'est pas éliminée pendant le temps utilisé pour le séchage.

Afin de préserver le granulé d'une décomposition éventuelle à 200 volts, c'est le voltage 150 qui a été retenu (température de l'ordre de 67°C).

2.4.2 - Choix du temps de séchage

Les mesures ont été effectuées à 150 volts. Les résultats sont reproduits dans le tableau IV.

Temps	Humidité	Temps	Humidité	Temps	Humidité	Temps	Humidité
1mn	0,5 %	11mn	16,1 %	21mn	23,2 %	31mn	24,30 %
2mn	1,9 %	12mn	17,3 %	22mn	23,5 %	32mn	24,30 %
3mn	3,5 %	13mn	18,6 %	23mn	23,8 %	33mn	24,30 %
4mn	5 %	14mn	19,5 %	24mn	23,85 %	34mn	24,35 %
5mn	6,7 %	15mn	20,5 %	25mn	23,9 %	35mn	24,35 %
6mn	8,5 %	16mn	21 %	26mn	24 %	36mn	24,35 %
7mn	10,5 %	17mn	21,5 %	27mn	24,05 %	37mn	24,35 %
8mn	12 %	18mn	22 %	28mn	24,15 %	38mn	24,35 %
9mn	13,4 %	19mn	22,5 %	29mn	24,25 %	39mn	24,35 %
10mn	14,8 %	20mn	23 %	30mn	24,25 %	40mn	24,35 %

TABLEAU IV - Influence du temps de séchage sur la mesure de l'humidité à la balance ULTRAMAT.

Après 25 minutes de chauffage, les résultats évoluent peu. La vitesse de départ de l'eau devient pratiquement nulle et le poids de matière sèche sur le plateau de la balance reste constant. Afin d'avoir une certaine marge de sécurité, il a été décidé d'effectuer les mesures après 30 minutes d'irradiation.

En résumé la méthode retenue à la suite des essais précédents peut s'énoncer de la façon suivante :

10 g de granulé sont exactement pesés sur le plateau de la balance ULTRAMAT. Après avoir placé le voltmètre sur 150 volts, la mesure est effectuée après 30 minutes.

La valeur de l'humidité résiduelle par rapport au poids de substance humide est lue directement sur la graduation de la balance.

3 - CONCLUSION

Les travaux préliminaires décrits dans ce chapitre avaient deux objectifs principaux :

Le premier était de mettre au point un granulé facile à fabriquer dans des conditions suffisamment reproductibles. Le granulé choisi est un granulé à base de lactose, d'amidon de blé et de fécule de pomme de terre. Toutes les conditions de sa fabrication ont été standardisées et ses principales caractéristiques ont été déterminées.

Le deuxième était de mettre au point une méthode pouvant servir de référence pour la détermination de l'humidité du granulé. La méthode retenue utilise une thermobalance à infra-rouge GRONERT - type ULTRAMAT. Après différents essais, la température et le temps de séchage ont été fixés respectivement à 67°C et à 30 mn.

B - INFLUENCE DE L'HUMIDITE RELATIVE DE L'AIR AMBIANT SUR L'HUMIDITE A L'EQUILIBRE DU GRANULE UTILISE

Tout solide, lorsqu'il est exposé, à température constante, dans une atmosphère d'humidité relative donnée, voit son humidité tendre, comme il a déjà été dit, vers une valeur qui est appelée humidité à l'équilibre (equilibrium moisture content = EMC). Le solide, suivant son taux d'humidité initial, perd ou absorbe de l'eau et l'équilibre est atteint quand la pression de vapeur de l'eau du solide est égale à la pression partielle de vapeur de l'eau dans l'atmosphère.

Toute substance solide peut ainsi être caractérisée par une courbe représentant son humidité à l'équilibre en fonction de l'humidité relative (HR) du milieu dans lequel elle se trouve.

Le travail, décrit dans ce chapitre, a pour objet essentiel la détermination de cette courbe dans le cas du granulé utilisé au cours de ces recherches.

Deux catégories de méthodes ont été utilisées, l'une consistant à placer le granulé sec dans des enceintes à HR croissantes, l'autre consistant à placer le granulé humide dans des enceintes à HR décroissantes. Le premier type de méthodes a permis de tracer la courbe obtenue lorsqu'il y a absorption d'eau par le granulé, le second lorsqu'il y a au contraire désorption.

En outre, les essais précédents ont été complétés par une étude de la vitesse d'absorption de l'eau par le granulé préalablement séché.

1 - PARTIE EXPERIMENTALE

1.1 - Courbes humidité à l'équilibre du granulé - humidité relative de l'air ambiant

Les expériences ont été réalisées, à une température de 25°C, en plaçant le granulé dans des enceintes contenant des solutions de sels sursaturées correspondant à des HR bien définies (hygrostats). Il a d'abord été procédé à la vérification de l'étanchéité des hygrostats, puis à l'établissement des courbes humidité à l'équilibre du granulé - humidité relative de l'air ambiant.

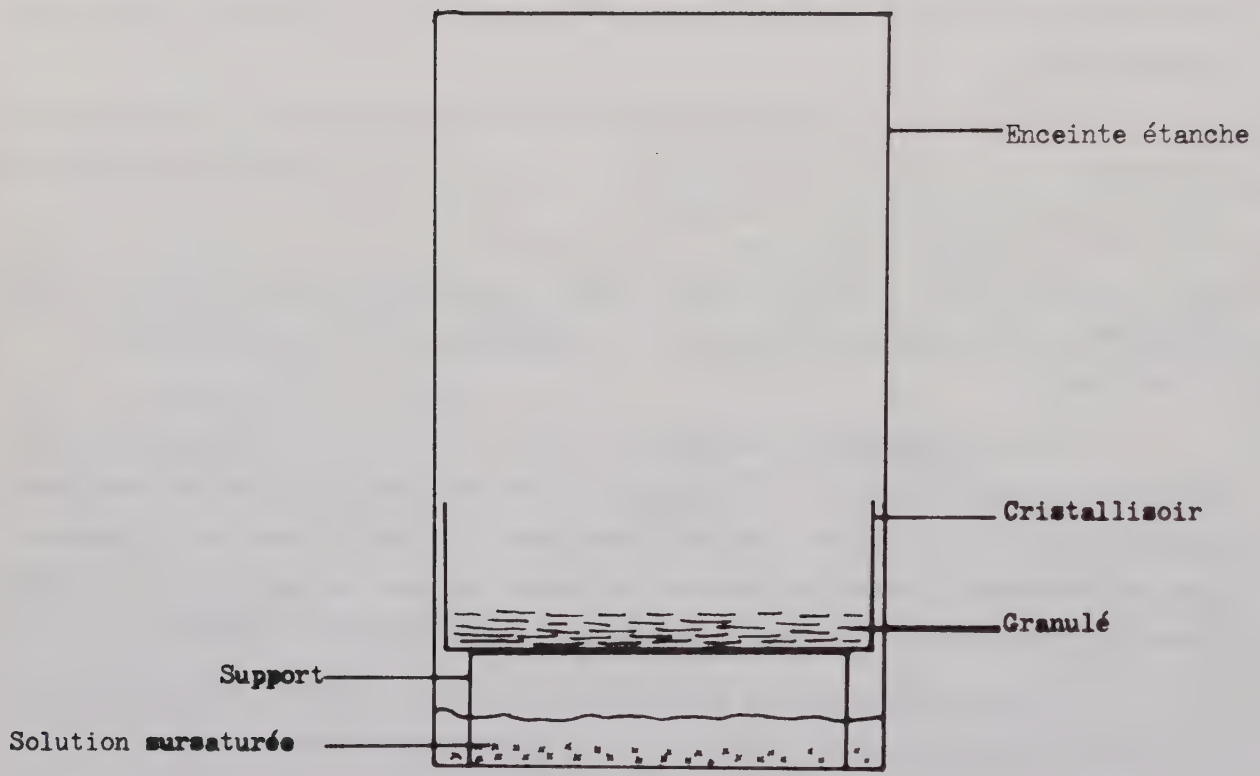


FIG.n°21. HYGROSTAT

1.1.1 - Description des hygrostats

Les parois de l'hygrostat ainsi que tous les matériaux situés à l'intérieur de l'enceinte doivent être inattaqués par la solution. En outre, la surface libre de cette dernière doit être suffisamment importante.

Pour ce travail, il a été fait appel (figure n° 21) à des enceintes en verre "Pyrex", d'une contenance de 1 litre.

. 200 ml de solution sont introduits dans l'hygrostat (surface libre = 95 cm2)
. 15 g de granulé sont disposés en couche mince dans un cristallisoir en "Pyrex", de 9 cm de diamètre, posé sur un support en acier inoxydable à l'intérieur de l'enceinte.

Ce matériel est proche de celui utilisé par STRICKLAND (70).

1.1.2 - Solutions sursaturées

Les solutions choisies ont été préparées à l'aide des sels inscrits dans le tableau V. Elles sont proches de celles utilisées par GORE et ASHWIN (71).

Elles permettent d'obtenir à 25°C, 7 ambiances à humidité relative différente : 15 - 22 - 33 - 43 - 65 - 85 - 87 %.

Elles ont été obtenues en ajoutant à l'eau la quantité de sel correspondant à la saturation, plus un excès de quelques grammes.

Sels	Concentration de saturation	% HR à 25°C
Chlorure de lithium	38,6 g/100 ml	15 %
Acétate de potassium	97,1 g/100 ml	22 %
Chlorure de magnésium	79 g/100 ml	33 %
Carbonate de potassium	82,2 g/100 ml	43 %
Nitrite de sodium	62,3 g/100 ml	65 %
Chlorure de potassium	31,2 g/100 ml	85 %
Bichromate de potassium	14,2 g/100 ml	87 %

TABLEAU V - Sels utilisés pour la préparation des solutions sursaturées.

Ces solutions peuvent libérer ou absorber de grandes quantités d'eau sans que l'humidité du milieu soit modifiée. Leur principe est le suivant :

a) - Cas d'un granulé humide

Dans ce cas, la tension de vapeur à l'intérieur du granulé est supérieure à la tension de vapeur régnant dans l'enceinte. Les deux tensions de vapeur vont avoir tendance à s'égaliser. Pour ce faire, le granulé perd de l'eau sous forme de vapeur au profit de la solution sursaturée qui est donc diluée. Pour maintenir la saturation, une partie du sel non dissous passe en solution.

b) - Cas d'un granulé sec

La tension de vapeur régnant dans l'enceinte est supérieure à la tension de vapeur régnant dans le granulé. Pour que les deux tensions de vapeur puissent s'égaliser, une partie de l'eau de la solution sursaturée s'évapore et est absorbée par le granulé. La saturation de la solution est maintenue par précipitation d'une partie du sel en solution.

1.1.3 - Contrôle de l'étanchéité des hygrostats

L'étanchéité des hygrostats a été vérifiée en déterminant la teneur en eau d'un granulé, placé dans les différentes enceintes, au bout de 1 et de 2 heures (temps très inférieurs, comme nous le verrons, à celui nécessaire pour que le granulé atteigne l'humidité à l'équilibre).

Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau VI et dans la figure n° 22.

Dans les deux cas (après 1 ou 2 heures), tous les points représentant l'humidité du granulé en fonction de l'HR sont situés sur une droite. Ce résultat montre que l'étanchéité des hygrostats utilisés est satisfaisante.

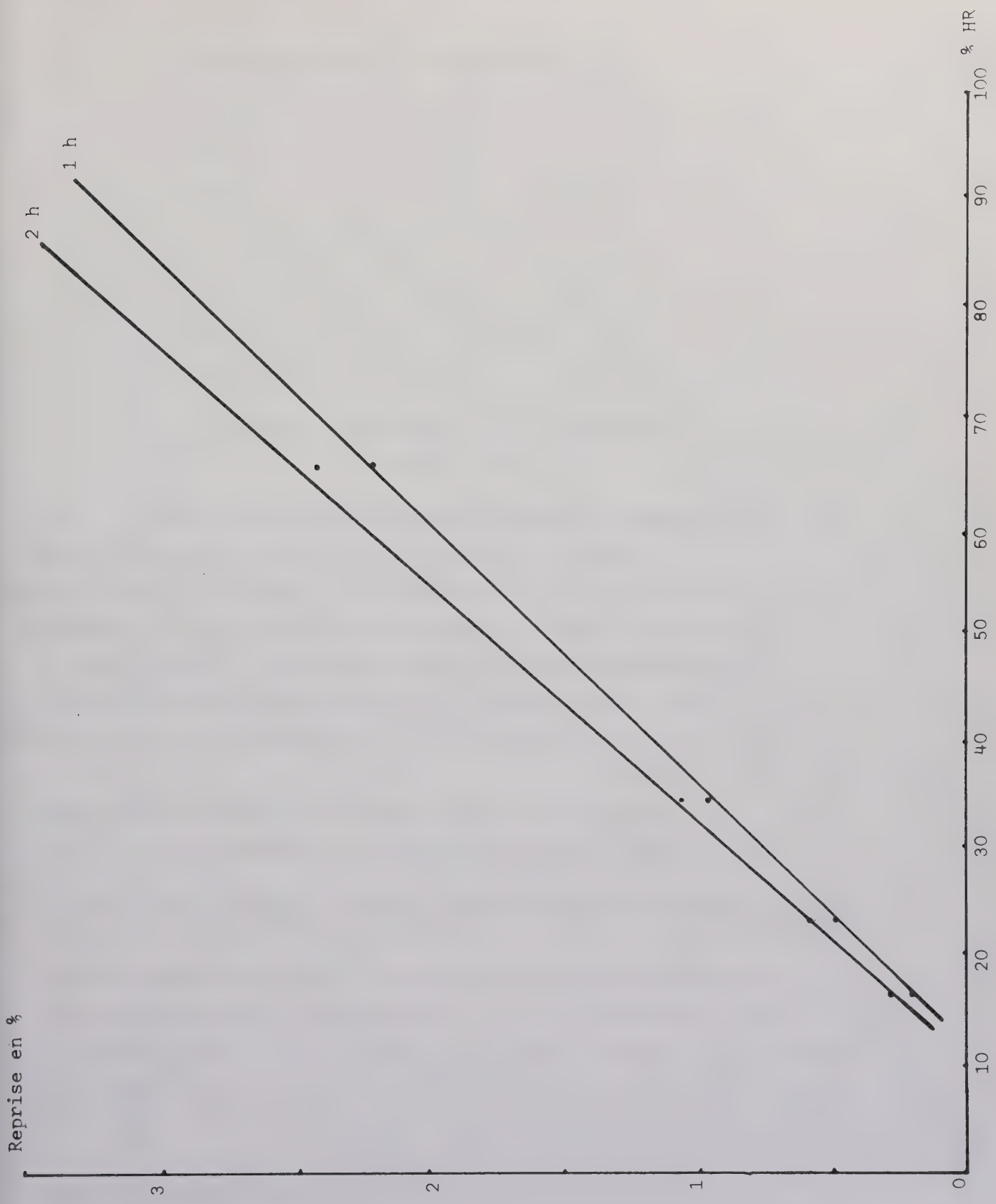


FIG.n°22. Vérification de l'étanchéité des hygrostats

% HR	Reprise en 1 h %	Reprise en 2 h %
15	0,13	0,22
22	0,42	0,52
33	0,90	1,00
43	1,30	1,50
65	2,20	2,40
85	3,30	3,45

TABLEAU VI - Vérification de l'étanchéité des hygrostats.

1.1.4 - Etablissement des courbes humidité à l'équilibre - HR

Des essais préliminaires ont montré qu'avec le granulé utilisé, l'humidité à l'équilibre n'est atteinte que très lentement (en plusieurs jours). En tenant compte de ce résultat, l'humidité a été déterminée pour chaque HR, au bout de 3, 7 et 15 jours. A cet effet, trois enceintes ont été préparées pour chaque HR, la première étant ouverte après 3, la deuxième après 7 et la troisième après 15 jours.

Dans tous les cas, l'humidité du granulé a été mesurée à l'aide de la thermobalance à IR précédemment décrite.

1.2 - Etude de la vitesse d'absorption de l'eau par le granulé préalablement séché

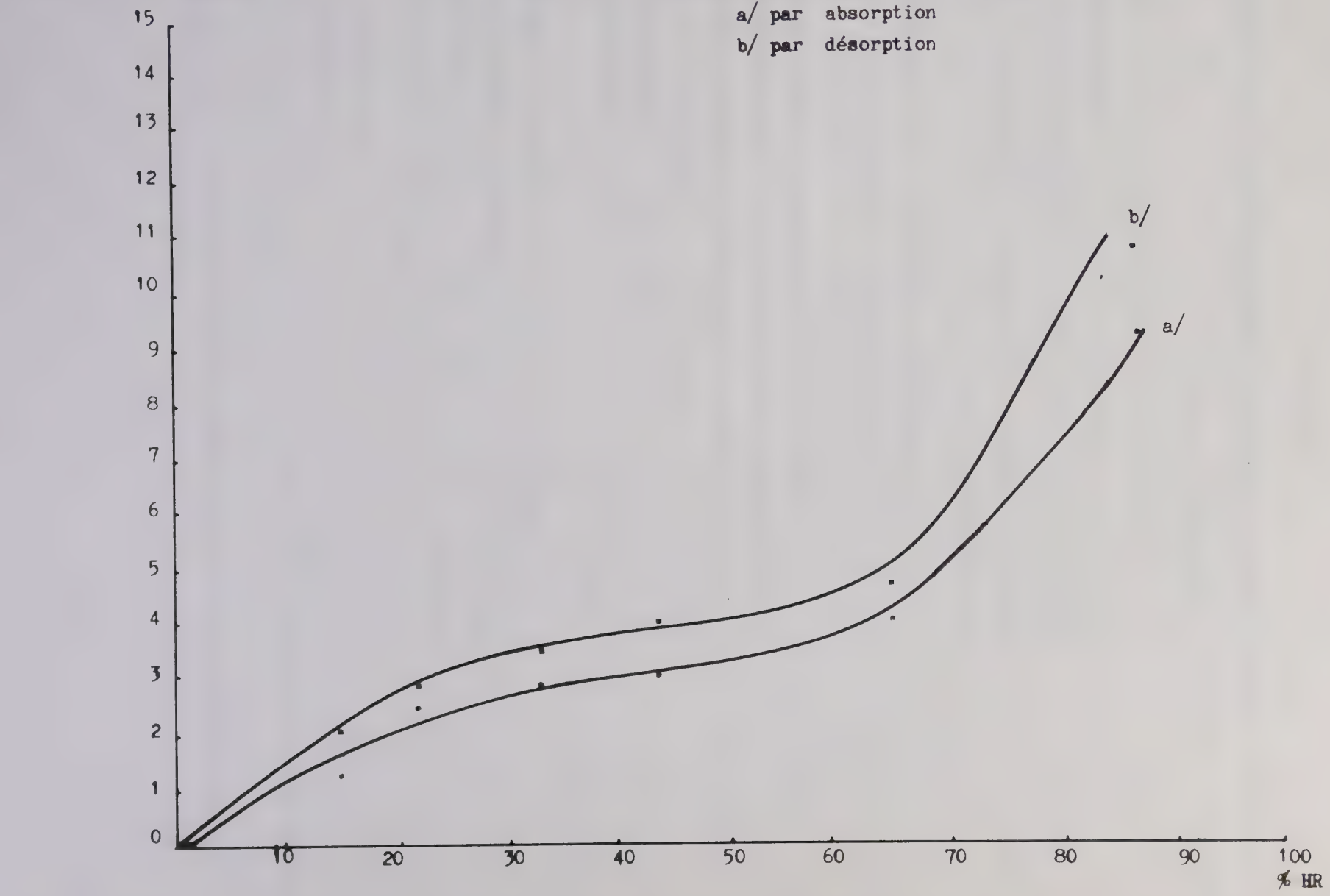
Les expériences ont été faites pour trois HR différentes (43 % - 65 % - 85 %). Dans chaque cas, 15 g de granulé ont été placés dans une enceinte et des mesures d'humidité du granulé ont été faites toutes les heures. (Afin d'éviter une ouverture trop fréquente, 3 hygrostats ont été utilisés pour chaque HR et chacun n'a été ouvert que toutes les 4 heures). L'expérience a été poursuivie pendant 26 heures.

Les résultats ont été appréciés en calculant la quantité d'eau absorbée en mg par les 15 g de granulé pendant chaque heure de l'expérience.

FIG.n°23. Courbes humidité à l'équilibre-% Humidité relative

a/ par absorption

b/ par désorption



2 - RESULTATS

2.1 - Courbes humidité du granulé à l'équilibre - HR de l'air ambiant.

2.1.1 - Courbe par absorption

Les essais ont été réalisés avec un granulé contenant 1,5 % d'eau. Le tableau VII représente l'humidité du granulé après 3, 7 et 15 jours, pour les différentes humidités relatives. Pour les faibles HR, l'humidité à l'équilibre est atteinte dès le 3è jour. Pour les HR plus élevées, le délai est plus grand mais ne dépasse jamais 7 jours.

Notons que KNEULE (2) pour des degrés d'humidité relative élevés (85 %) indique des temps d'établissement de l'équilibre, à la température ambiante, qui sont de l'ordre de 3 à 4 semaines.

La figure n° 23 (a) représente la courbe humidité à l'équilibre du granulé en fonction de l'humidité relative du milieu. Elle présente trois segments différents : jusqu'à une humidité relative voisine de 20 %, l'humidité à l'équilibre du granulé augmente assez rapidement avec l'HR. Elle croît ensuite plus lentement jusqu'à 70 % environ, puis la pente de la courbe augmente nettement.

Les différentes parties de la courbe correspondent probablement à différents modes de fixation de l'eau sur le granulé. Pour les faibles humidités relatives, le phénomène d'adsorption est prédominant. Pour les humidités relatives importantes, la condensation capillaire devient prépondérante..

SELS	% HR	Nombre de jours	Humidité du granulé	Humidité à l'équilibre
Chlorure de lithium	15 %	3	1,4 %	1,2 %
		7	1,2 %	
		15	1,2 %	
Acétate de potassium	22 %	3	2,5 %	2,5 %
		7	2,5 %	
		15	2,5 %	
Chlorure de magnésium	33 %	3	2,7 %	2,7 %
		7	2,7 %	
		15	2,7 %	
Carbonate de potassium	43 %	3	2,5 %	3 %
		7	3 %	
		15	3 %	
Nitrite de sodium	65 %	3	4,2 %	4 %
		7	4,0 %	
		15	4,0 %	
Bichromate de potassium	87 %	3	7,7 %	8,5 %
		7	8,5 %	
		15	8,5 %	

TABLEAU VII - Humidités du granulé après 3, 7 et 15 jours pour différents HR (absorption)

2.1.2 - Courbe par désorption

Les essais ont été réalisés avec un granulé contenant 22 % d'humidité.

Le tableau VIII représente l'humidité du granulé après 3, 7 et 15 jours pour les différentes humidités relatives. Dans aucun cas, l'humidité à l'équilibre n'est atteinte après 3 jours. Elle l'est en revanche presque toujours au 7è jour.

La figure n° 23 (b) représente la courbe humidité à l'équilibre du granulé en fonction de l'humidité relative du milieu. La courbe est du même type que celle obtenue par absorption. Toutefois, les deux courbes ne se superposent pas; quelle que soit l'HR, l'humidité à l'équilibre trouvée par désorption est supérieure à celle obtenue par absorption.

Ce résultat peut s'expliquer par l'existence dans le granulé humide (utilisé dans la méthode par désorption) d'eau plus fortement liée (par l'intermédiaire de liaisons lentes à s'établir).

Il apparaît ainsi un phénomène d'hystérésis. Ce phénomène, décrit par KNEULE (2) et observé par STRICKLAND (70), a fait l'objet de diverses hypothèses qui mettent en cause la structure de la matière considérée (colloïdale à pores fins ou grossiers par exemple). En outre, selon ZSIGMONDY (72), le mouillage des parois des capillaires jouerait un rôle important.

Il est intéressant de noter que la courbe obtenue par désorption présente un double intérêt :

- Elle permet par simple lecture de connaître l'humidité limite qu'il est possible d'atteindre lors du séchage d'un granulé avec un air ambiant d'HR déterminée (quel que soit le temps de séchage).

SELS	% HR	Nombre de jours	Humidité du granulé	Humidité à l'équilibre
Chlorure de lithium	15 %	3	10 %	2 %
		7	2 %	
		15	2 %	
Acétate de potassium	22 %	3	12 %	2,7 %
		7	3 %	
		15	2,7 %	
Chlorure de magnésium	33 %	3	15 %	3,5 %
		7	3,5 %	
		15	3,5 %	
Carbonate de potassium	43 %	3	17 %	4 %
		7	4,5 %	
		15	4 %	
Nitrite de sodium	65 %	3	15 %	4,5 %
		7	4,5 %	
		15	4,5 %	
Bichromate de potassium	87 %	3	18 %	11 %
		7	11 %	
		15	11 %	

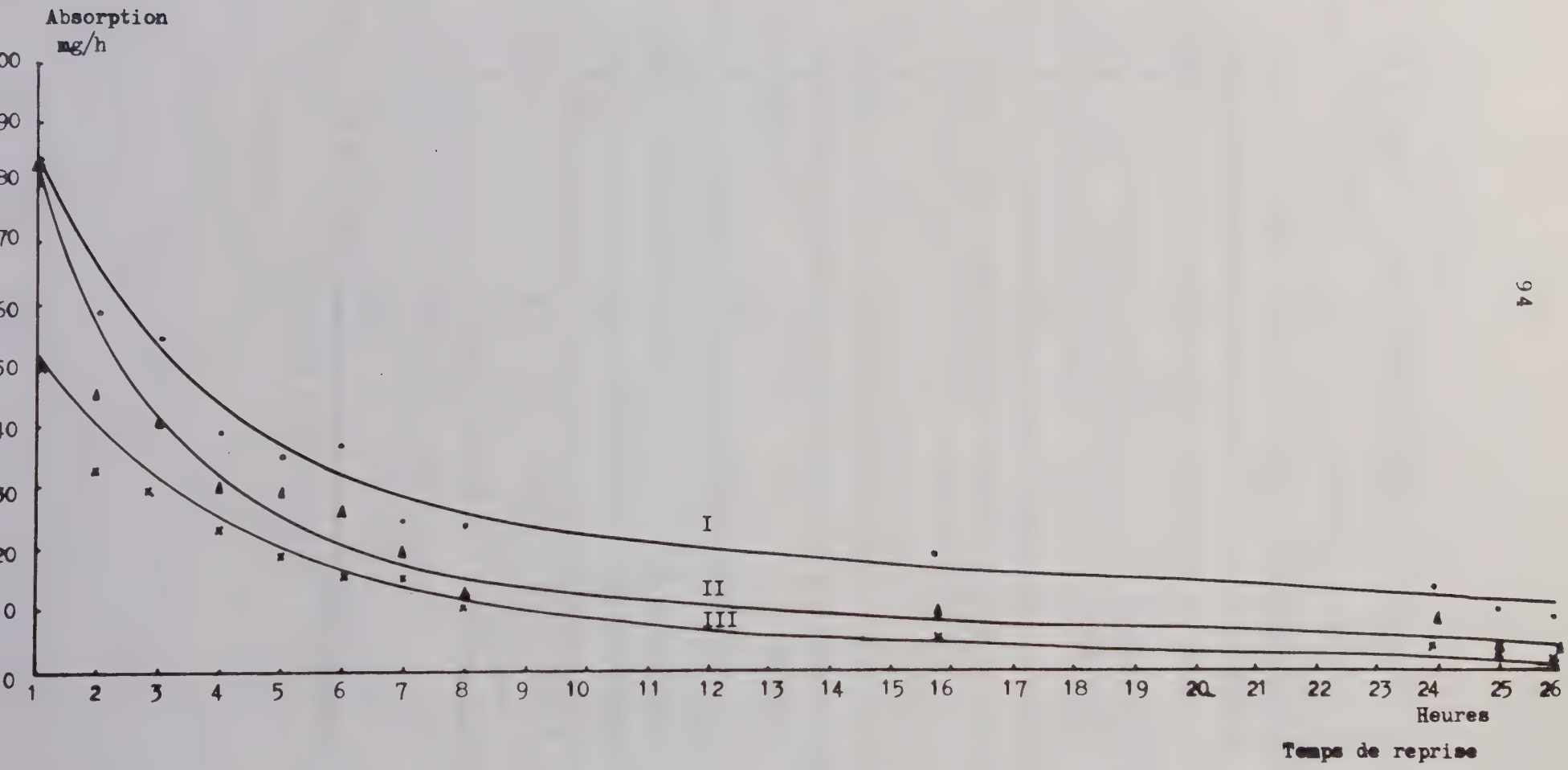
TABLEAU VIII - Humidités du granulé après 3, 7 et 15 jours pour différentes HR (désorption)

FIG.n°24. Vitesse horaire d'absorption du granulé séché

I- 85%HR

II- 65%HR

III- 43%HR



- Elle peut être utilisée pour connaître indirectement l'humidité d'un granulé contenu dans une enceinte close. Cette humidité peut être déterminée en mesurant l'HR de l'air de l'enceinte. La courbe montre en effet qu'à chaque HR correspond une humidité du granulé bien déterminée. Pour cette détermination, il est possible d'employer par exemple un appareil du type SINA (°) dont le fonctionnement sera décrit ultérieurement (page170).

2.2 - Vitesse d'absorption de l'eau par le granulé préalablement séché

Les résultats pour les 8 premières heures sont inscrits dans le tableau n° IX. Ils sont en outre schématisés pour toute la durée de l'expérience dans la figure n° 24.

Ils montrent, comme il pouvait être attendu, que la reprise en eau du granulé est dans tous les cas d'autant plus rapide que l'humidité du granulé est plus éloignée de son humidité résiduelle à l'équilibre. Les valeurs trouvées pour cette dernière sont les mêmes que celles obtenues précédemment avec la méthode par absorption :

- 8,5 % pour 85 % HR
- 4 % pour 65 % HR
- 3 % pour 43 % HR

	85 % HR	65 % HR	43 % HR
Temps	Vitesse de reprise en mg/h	Vitesse de reprise en mg/h	Vitesse de reprise en mg/h
1 h	86	84,5	52
2 h	58,5	45	32,5
3 h	54,5	40,5	37,5
4 h	39	29,5	22
5 h	35	29,5	18
6 h	37	26	16,5
7 h	25	20	15
8 h	24	12,5	10

TABLEAU IX - Vitesses de reprise horaire par absorption du granulé pour différentes HR.

(°) VIBRO METER - FRANCE 43, rue de Chateaudun - PARIS 9è

3 - CONCLUSION

Le travail, décrit dans ce chapitre, avait pour but d'étudier le comportement du granulé choisi en présence d'atmosphères à différentes humidités relatives.

Les essais réalisés ont permis :

- d'établir la courbe représentant l'humidité résiduelle à l'équilibre du granulé en fonction de l'humidité relative de l'air ambiant.

  Cette courbe a été déterminée par absorption et par désorption. La désorption de l'eau à partir du granulé est caractérisée par un phénomène d'hystérésis.

- de connaître la vitesse de "reprise en eau" du granulé utilisé au cours de ces expériences.

C - INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE ET DE LA NATURE DU LIANT SUR LE SECHAGE DU GRANULE UTILISE

Dans les travaux antérieurs, l'influence de différents facteurs sur le séchage des granulés a été signalée. Le travail, décrit dans ce chapitre, est consacré à l'étude de l'incidence de deux d'entre eux : la granulométrie et la nature du liant.

1 - INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE

L'étude a été réalisée sur le granulé dont la composition et la fabrication ont été précédemment décrites. Trois granulométries ont été étudiées:

- grains de taille inférieure à 1,25 mm
- grains de taille comprise entre 1,25 mm et 3,0 mm
- grains de taille supérieure à 3,0 mm.

1.1 - Partie expérimentale

Pour obtenir différentes granulométries, j'ai d'abord tenté d'utiliser lors de la granulation (granulateur oscillant) des grilles de largeurs de mailles plus ou moins grandes (0,8 mm - 0,6 mm - 0,3 mm - 0,2 mm). A la sortie du granulateur, les grains ont bien la taille désirée, mais au cours du séchage, il se forme une trop grande proportion de particules fines qui fausse les résultats.

Le mode opératoire suivant a été alors utilisé :

- Préparation d'une grande quantité de granulé (6 kg environ)
- Préséchage d'1/4 heure à 50°C, dans un séchoir AEROMATIC avec un courant d'air puissant, afin de former une quantité relativement importante de "fines" tout en conservant de grosses particules.

  Le préséchage fournit un granulé présentant encore une humidité relativement élevée (15 à 16 %), suffisante pour suivre le séchage.
- Fractionnement du granulé préséché à l'aide de tamis de largeur de mailles 1,25 mm et 3,0 mm.
- Séchage séparé des trois fractions granulométriques et détermination de l'humidité sur des prélèvements effectués de 5 en 5 minutes.

  L'expérience a été poursuivie pendant 1 heure et deux essais identiques ont été réalisés.

1.2 - Résultats

Les résultats pour le premier essai sont inscrits dans le tableau X et pour le deuxième essai dans le tableau XI.

Ces tableaux représentent l'humidité des trois granulométries au moment des différents prélèvements. En outre, le tableau XII représente les vitesses de séchage exprimées en %/5mn, calculées pour les différentes granulométries. Les vitesses moyennes des deux essais sont schématisées dans la figure n° 25.

Les principales conclusions à retenir sont les suivantes :

- L'humidité au temps zéro montre qu'au cours du mouillage, la répartition de l'eau à l'intérieur d'un même granulé ne se fait pas de façon identique. Si l'on considère le premier essai, l'humidité du granulé total avant séparation est de 15,7 %. Après séparation, les trois fractions obtenues ont des humidités différentes. La fraction la plus humide est celle des particules les plus fines et la moins humide, la fraction des particules les plus grosses.

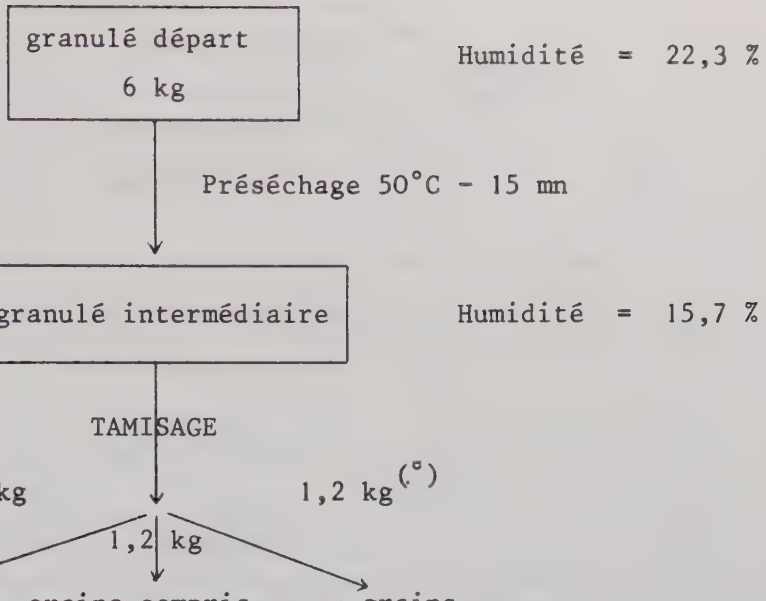
La moyenne des humidités des 3 fractions est égale à l'humidité de départ :

$$\frac{15,1 + 15,6 + 16,2}{3} = 15,6 \# 15,7 \ \%$$

Il en est de même pour l'essai 2 :

$$\frac{16,4 + 16,8 + 17,5}{3} = 16,9 \ \% \# 17 \ \%$$

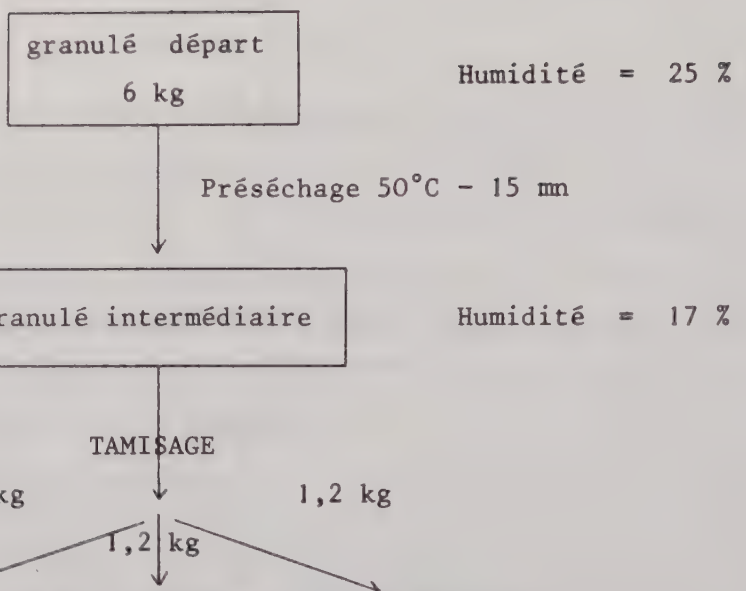
Ce résultat tient probablement à la différence de surface spécifique présentée par les trois granulométries. A poids égal, les particules les plus petites représentent une surface d'adsorption plus grande et peuvent fixer une quantité plus importante d'eau.



temps mn	grains > 3,0mm	grains compris entre 1,25 et 3,0mm	grains < 1,25mm
0	15,1	15,6	16,2
5	10,9	11,8	12,8
10	6,3	8	10,3
15	4,1	6	7,7
20	3,0	4,2	5
25	2,7	3,0	3,8
30	2,65	2,8	3,0
35	2,2	2,5	2,8
40	2,3	2,3	2,5
45	2,3	2,3	2,3
50	2,2	2,3	2,2
55	2,2	2,2	2,2
60	2,2	2,2	2,2

(°) Ce poids de 1,2 kg est conditionné par le poids de particules fines obtenues.

TABLEAU X - Influence de la granulométrie sur le séchage : 1er essai. Les valeurs indiquées correspondent à l'humidité % des différents prélèvements.



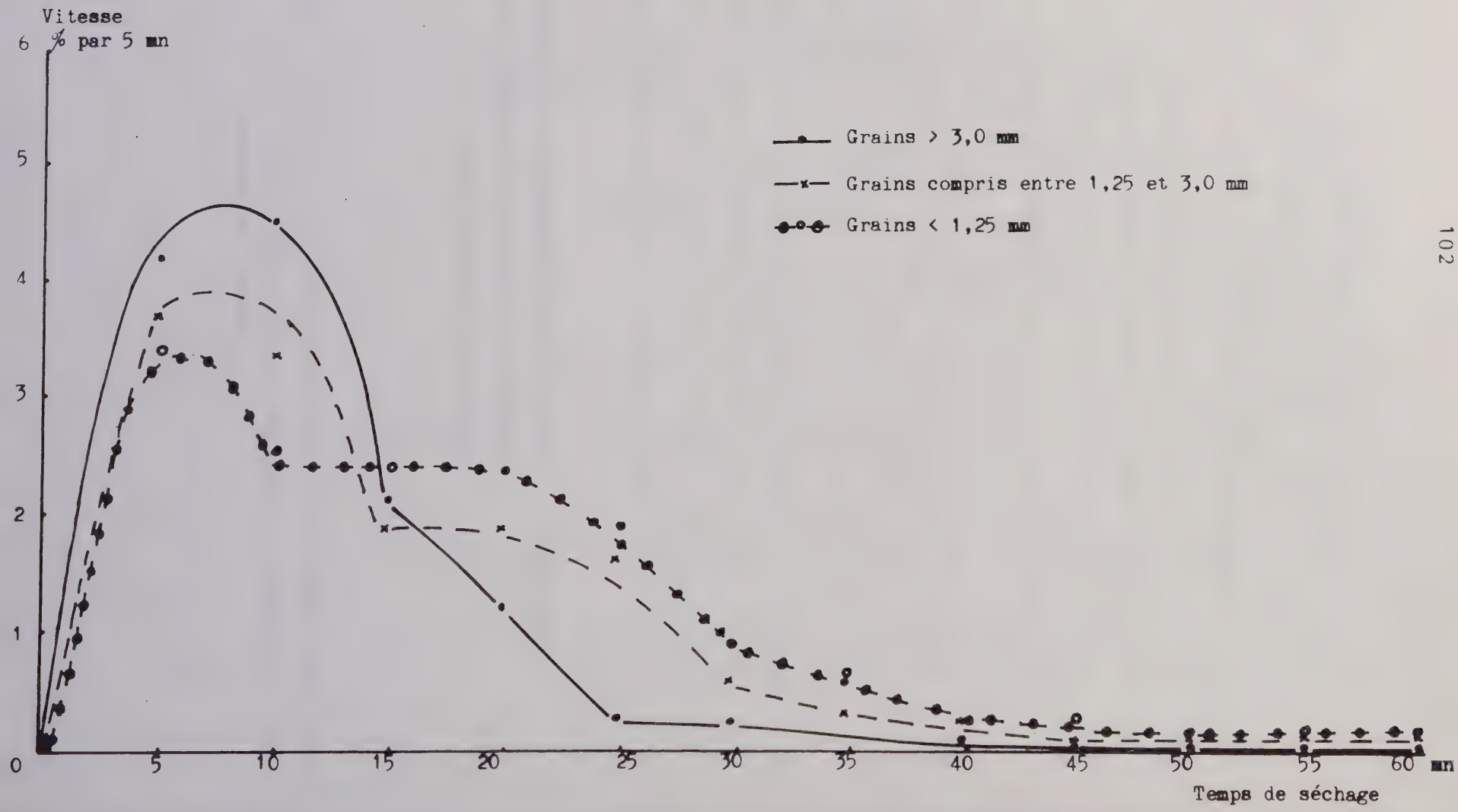
temps mn	grains > 3 mm	grains compris entre 1,25 et 3,0mm	grains < 1,25mm
0	16,4	16,8	17,5
5	12,1	13,1	14
10	7,6	9,2	11,3
15	5,5	8,4	9
20	4,2	6,4	6,7
25	4,0	4,2	5
30	3,5	3,1	4,1
35	2,7	2,7	3
40	2,3	2,3	2,7
45	2,3	2,2	2,3
50	2,2	2,2	2,2
55	2,2	2,2	2,2
60	2,2	2,2	2,2

TABLEAU XI - Influence de la granulométrie sur le séchage : 2ème essai. Les valeurs indiquées correspondent à l'humidité % des différents prélèvements.

	grains > 3,0 mm		grains compris entre 1,25 et 3,0 mm		grains < 1,25 mm	
	Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2
0 - 5 mm	4,2	4,3	3,8	3,7	3,4	3,5
5 - 10 mm	4,6	4,5	3	3,9	2,5	2,7
10 - 15 mm	2,2	2,1	2	1,8	2,6	2,3
15 - 20 mm	1,1	1,4	1,8	2	2,7	2,3
20 - 25 mm	0,3	0,2	1,2	2,2	2,2	1,7
25 - 30 mm	0,15	0,5	0,2	1,1	0,8	0,9
30 - 35 mm	0,45	0,8	0,3	0,4	0,3	1,1
35 - 40 mm	0	0,4	0,2	0,4	0,2	0,3
40 - 45 mm	0	0	0	0,1	0,1	0,4
45 - 50 mm	0,1	0,1	0	0	0	0,1
50 - 55 mm	0	0	0,1	0	0	0
55 - 60 mm	0	0	0	0	0	0

TABLEAU XII - Influence de la granulométrie sur la vitesse de séchage. Les valeurs indiquées correspondent à des pourcentages par intervalles de temps (5 mn).

FIG.n°25. Influence de la granulométrie sur la vitesse de séchage
(Moyenne des essais 1 et 2)



Notons que des particules ayant un diamètre de 1,25 mm et une densité apparente de 1 à 1,2 représentent une surface de 4 m2 environ par kilo alors que celles de 3,0 mm de diamètre représentent environ 2 m2 par kilo (ceci, si l'on considère que les particules sont sphériques). Cette multiplication par deux de la surface entraîne, dans le cas des essais effectués, une augmentation relative de l'humidité de l'ordre de 6 à 7 %.

$$\frac{16,2 - 15,1}{\frac{15,1 + 16,2}{2}} = 7\ \%$$

- Le séchage dépend de la taille des particules.

Dans le cas des particules les plus petites qui présentent une surface d'évaporation plus grande, le séchage est régulier et la période de séchage à vitesse constante est relativement longue (figure n° 25).

Dans le cas des particules les plus grosses, le séchage est au contraire assez irrégulier : il est rapide au début, puis sa vitesse diminue ensuite rapidement lorsque la surface n'est plus saturée d'eau. En outre, la période de séchage à vitesse constante est pratiquement inexistante.

- Afin de voir si la répartition de l'eau, à l'intérieur d'un granulé sec et hétérogène, était identique à celle d'un granulé humide, un granulé d'humidité résiduelle égale à 4,25 % a été séparé sur 4 tamis.

Module	Largeur de mailles
26	0,315 mm
30	0,800 mm
32	1,250 mm
33	1,600 mm

L'humidité des différentes fractions a été mesurée (tableau XIII).

Fractions	Humidité résiduelle
< 0,315	3,9 %
0,315 - 0,800	4,0 %
0,800 - 1,25	4,1 %
1,25 - 1,60	4,3 %
> 1,60	4,5 %

TABLEAU XIII - Humidités du granulé suivant la répartition granulométrique après séchage.

Il apparaît que les particules les plus fines qui étaient les plus humides au départ sont les plus sèches à la fin du séchage. Ceci tend à montrer qu'à l'intérieur d'un même granulé, lors du séchage, les particules fines perdent plus d'eau en un temps égal donc, que leur vitesse de séchage est plus rapide. Ce résultat est lié aussi à la plus grande surface spécifique des particules les plus fines.

- Notons en outre, que les expériences réalisées ont permis de montrer que la fluidisation au sein du séchoir est mieux réalisée dans le cas des particules les plus fines. Cette constatation est en accord avec cell de LEWIS (44) déjà cité lors des travaux antérieurs.

2 - INFLUENCE DES LIANTS

Suivant la substance utilisée comme liant lors de la granulation, il peut se produire des liaisons différentes entre l'eau et le granulé. La nature du liant peut dans ces conditions influer sur le séchage. Les essais ont été réalisés avec quatre liants : la polyvinylpyrrolidone (PVP), l'empois de fécule de pomme de terre, l'empois d'amidon de blé, la carboxyméthylcellulose sodique (CMC). Pour chacun, les courbes de séchage (humidité résiduelle en fonction du temps) ont été tracées. En outre, les vitesses de séchage ont été calculées.

2.1 - Partie expérimentale

Les formules des granulés utilisés sont réunies dans le tableau XIV.

Liant utilisé	Fécule	Amidon	PVP	CMC
Lactose	67 %	63,8 %	67 %	67 %
Amidon	29,8 %	29,8 % + 6,4 %	26,6 %	26,6 %
Fécule	3,2 %			
PVP			6,4 %	
CMC				6,4 %

TABLEAU XIV - Formules des granulés utilisés (modification de la nature du liant.

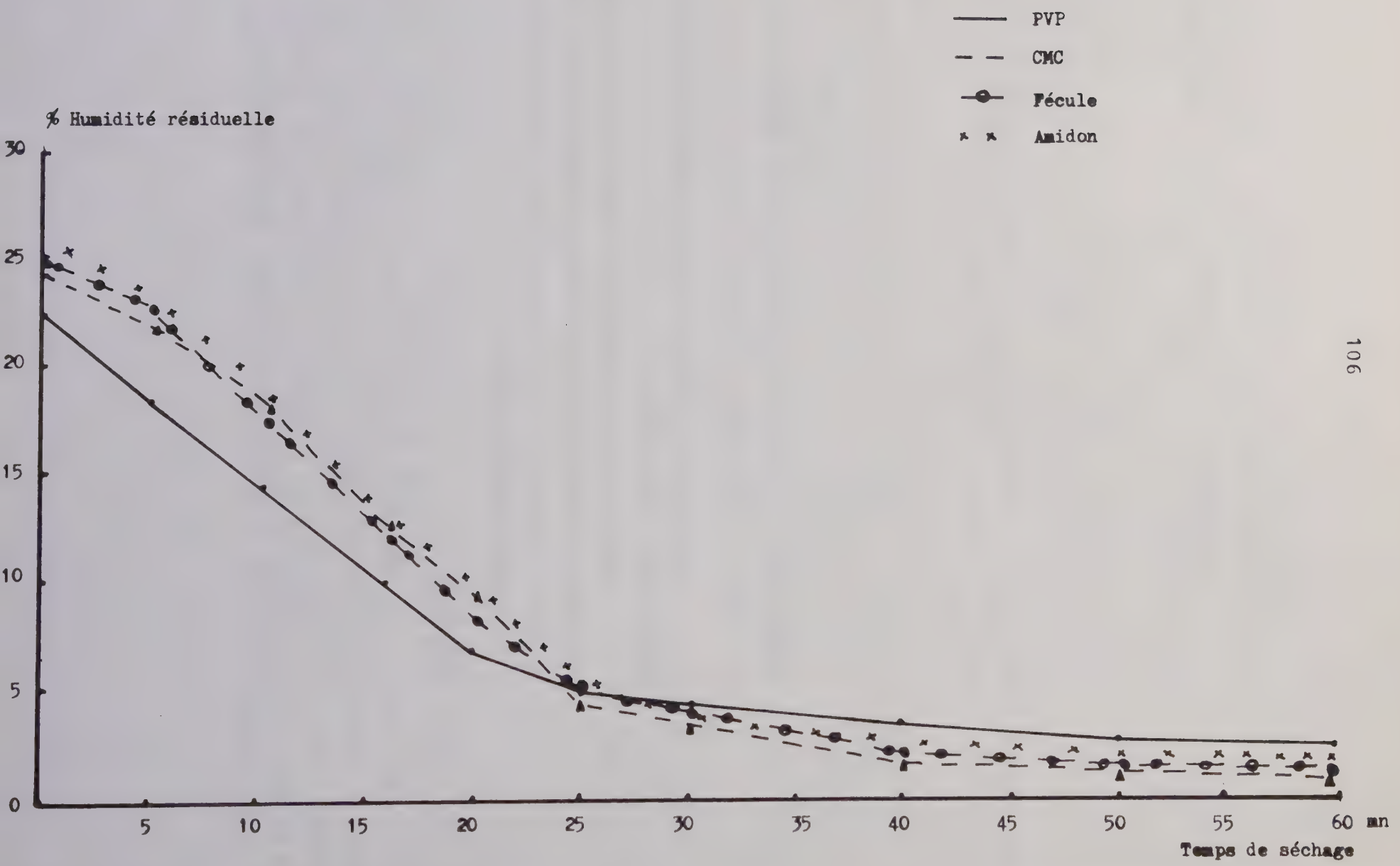
La quantité d'eau dans les quatre granulés est identique : 900 ml pour 3 kg de poudre.

Les granulés ont été préparés selon la technique décrite page 75 Le séchage a été réalisé dans un séchoir AEROMATIC et des prélèvements ont été effectués, de 5 en 5 minutes, jusqu'à 30 minutes puis, de 10 en 10 minutes, jusqu'à 60 minutes.

2.2 - Résultats

Le tableau XV et la figure n° 26 représentent, pour les quatre granulés, l'humidité résiduelle en % en fonction du temps de séchage. Le tableau XVI indique les vitesses obtenues. Celles-ci sont exprimées en pourcentage par 5 minutes entre les temps 0 et 30 minutes, et en pourcentage par 10 minutes entre les temps 30 et 60 minutes.

FIG.n°26. Influence des liants sur le départ de l'eau.



- Fécule

élèvement	Humidité résiduelle			
	Essai 1 %	Essai 2 %	Essai 3 %	Moyenne %
0	25	24,5	25,5	25
5	22,5	21,5	23,1	22,3
10	17	17	20	18
15	10	9,5	14	11,1
20	9,7	8	8,2	8,6
25	4,6	4	5,5	4,7
30	3,5	3	4,1	3,5
40	1,7	2,1	2,0	1,9
50	1,2	1,7	1,8	1,5
60	1,4	1,7	1,5	1,5

2 - Amidon

Prélèvement	Humidité résiduelle			
	Essai 1 %	Essai 2 %	Essai 3 %	Moyenne %
0	25,7	26,7	25,7	26
5	23,7	24,7	22,5	23,6
10	18	20,7	19,3	19,6
15	11	15,9	14	13,6
20	9,7	11	8	9,5
25	5	6	5	5,3
30	3,2	4,1	2,7	3,3
40	2,5	2,6	2,4	2,5
50	2,3	2,3	2,4	2,3
60	2,0	2,0	1,9	2

- PVP

élèvement	Humidité résiduelle			
	Essai 1 %	Essai 2 %	Essai 3 %	Moyenne %
0	22,5	23	22	22,5
5	17,8	19,3	12,5	18,5
10	15,5	15,5	13	14,6
15	10	10,5	7,8	9,4
20	6,8	8,8	4,4	6,6
25	4,8	6	3,7	4,8
30	4,4	3,9	3,4	3,9
40	3,3	3,1	3,1	3,1
50	2,5	2,5	2,8	2,6
60	2,4	2,2	2,6	2,4

4 - CMC

Prélèvement	Humidité résiduelle			
	Essai 1 %	Essai 2 %	Essai 3 %	Moyenne %
0	25	26	25,5	25
5	22,5	22,5	21,5	22
10	18	18,5	18	18,2
15	12	11	13	12
20	9,5	9,7	9,1	9,4
25	4,7	4,5	4,5	4,6
30	3,5	3,5	3,6	3,5
40	1,7	1,8	1,7	1,7
50	1,4	1,5	1,5	1,4
60	1,4	1,4	1,4	1,4

TABLEAU XV - Humidité résiduelle des granulés, contenant différents liants, en fonction du temps de séchage.

Temps	Fécule	Amidon	PVP	CMC
0 - 5	2,7	2,4	4	3
5 - 10	4,3	4,3	3,9	3,8
10 - 15	6,9	5,7	5,2	6,2
15 - 20	2,5	4,1	2,8	2,6
20 - 25	3,9	4,2	1,8	4,8
25 - 30	1,2	2,0	0,9	1,1
30 - 40	1,6	0,8	0,8	1,8
40 - 50	0,4	0,2	0,5	0,36
50 - 60	0	0,3	0,2	0,06

TABLEAU XVI - Vitesses de séchage en fonction des liants dans les différents granulés utilisés.

Les principales conclusions à noter sont les suivantes :

- La vitesse de séchage est très voisine pour les quatre granulés. Les courbes (figure n° 26) sont très proches et il ne paraît pas y avoir de différence significative entre les vitesses d'évaporation.
- Les seules différences susceptibles d'être notées se situent au niveau de l'humidité résiduelle à l'équilibre. Celle-ci semble être légèrement plus élevée dans le cas de l'amidon et surtout de la PVP. Ces différences peuvent s'expliquer par l'aptitude de ces substances à créer des liaisons hydrogènes avec l'eau. Notons qu'avec la PVP, le mouillage de la poudre est délicat à réaliser car le produit donne très rapidement un granulé.

3 - CONCLUSION

Le but de ce travail était d'examiner l'influence sur le séchage du granulé, d'une part de la granulométrie, et d'autre part de la nature du liant.

L'étude séparée des différentes granulométries a permis de montrer que dans un granulé humide les particules les plus fines, dont la surface spécifique est plus grande, présentent une humidité supérieure à celle des particules les plus grosses. En outre, les courbes de séchage varient avec la granulométrie. Le séchage est plus régulier dans le cas des particules les plus fines et la période de séchage à vitesse constante est plus longue. Enfin dans un granulé sec, ce sont les particules de taille la plus petite qui présentent l'humidité résiduelle la plus faible.

La nature des liants a peu d'influence sur la vitesse de séchage. Elle semble en revanche avoir une incidence sur l'humidité résiduelle à l'équilibre du granulé.

D - ETUDE DE METHODES PERMETTANT DE SUIVRE LE SECHAGE D'UN GRANULE EN LIT D'AIR FLUIDISE

L'humidité résiduelle du granulé est un facteur essentiel dans la fabrication des comprimés. Une humidité trop grande favorise le collage aux poinçons, le grippage dans la matrice. Un granulé trop sec donne des comprimés présentant le phénomène de décalottage, une grande friabilité et une faible dureté.

Dans ces conditions, l'un des principaux impératifs lors de la fabrication d'un granulé est d'arrêter le séchage dans la "fourchette d'humidité" qui, lors de la mise au point, a été jugée la plus apte à fournir une bonne compression.

Le problème est donc de suivre l'humidité du granulé pour décider de l'instant où le séchage doit être arrêté. Pour le résoudre, deux solutions peuvent être envisagées :

- Il est possible de procéder à un contrôle direct de l'humidité du granulé en effectuant des prélèvements au sein du produit en cours de séchage, à des intervalles de temps déterminés et en dosant l'eau sur chacun des échantillons.
- Il est possible, d'autre part, d'utiliser une méthode indirecte qui consiste à suivre l'évolution d'un paramètre extérieur en rapport avec l'humidité du granulé.

La première possibilité nécessite une méthode de détermination de l'humidité suffisamment rapide pour ne pas arrêter la production. Cette condition n'étant pas remplie par la balance thermogravimétrique ULTRAMAT (30 minutes pour une mesure), deux autres appareils ont été étudiés : l'appareil HYB_{42-43} de la Compagnie des Compteurs(°) et l'appareil BRABENDER C. AQUAMETER L.(°°) - Aucun d'eux n'avait été utilisé dans l'industrie pharmaceutique pour le dosage de l'eau dans des granulés destinés à la compression.

(°) TRIPETTE ET RENAUD 39, rue J.J. Rousseau - PARIS 1er

(°°) SEFAL 8, rue de Richelieu - PARIS 1er

La deuxième possibilité implique le choix du paramètre donnant les meilleures indications sur l'évolution du séchage du granulé. Quatre paramètres peuvent être envisagés :

- la température de l'air à la sortie du séchoir,
- la différence de température de l'air à l'entrée et à la sortie du séchoir,
- l'humidité relative de l'air à la sortie du séchoir,
- la température du granulé.

Lors de ce travail, l'étude des relations existant entre ces paramètres et l'humidité du granulé puis la mise au point d'une technique de contrôle indirecte permettant de suivre le séchage d'un granulé dans un séchoir à lit d'air fluidisé ont été réalisées.

1 - ETUDE DE METHODES DIRECTES

Par méthodes directes, il faut entendre toutes celles qui sont fondées sur le dosage de l'eau contenue dans le granulé.

La plupart de celles classiquement utilisées en Pharmacie (perte à la dessiccation, distillation azéotropique, dosages chimiques) ont l'inconvénient d'être longues et de nécessiter, dans le cas qui nous préocuppe, un arrêt du séchage, un prélèvement de granulé et un certain délai pour l'obtention du résultat.

L'objet de ce travail, comme il a déjà été dit, à été de tester deux appareils qui n'ont pas été conçus pour le contrôle de l'humidité résiduelle des granulés mais dont le principe et le mode d'utilisation semblaient particulièrement adaptés à des mesures rapides.

Ces appareils sont :

- l'appareil HYB_{42-43} de la Compagnie des Compteurs
- l'appareil BRABENDER C. AQUAMETER L.

1.1 - ETUDE DE L'APPAREIL HYB 42-43

Cet appareil est utilisé pour la mesure de l'humidité des céréales (orge, seigle, maïs, blé...) pour lesquelles il est directement étalonné. La rapidité avec laquelle sont effectuées les mesures, nous a incités à le tester pour le contrôle de l'humidité des granulés.

1.1.1 - Partie expérimentale

a) Description de l'appareil et principe de la mesure

Le principe de la détermination de l'humidité repose sur la variation de la capacité d'un condensateur en présence du produit à tester.

L'appareil est formé d'un bol servant d'armatures pour un condensateur fixe (figure n° 27) et dans lequel est placée la prise d'essai. Ce bol repose sur un bâti qui contient notamment (figure n° 28) :

- un condensateur variable (capteur)
- un détecteur de fréquence
- un indicateur de zéro
- un oscillateur à fréquence fixe f_1
- un oscillateur à fréquence fixe f_2

La mesure est fondée sur l'interférence de deux fréquences. Deux courants HF sont engendrés par deux oscillateurs, l'un à fréquence fixe f_1, l'autre à fréquence variable f_2 en fonction de la capacité du capteur. L'appareil est conçu de manière que la fréquence variable soit égale à la fréquence fixe lorsque le capteur est rempli de matériau sec et que le condensateur variable C_v est réglé à sa valeur maximale. Dans ce cas, la fréquence résultante est nulle. L'introduction du matériau humide dans le capteur fait varier la fréquence f_2. La fréquence de battement $f_3 = f_1 - f_2$ est perçue par un détecteur convenable (accord de fréquence).

En faisant varier C_v, on compense la variation de C_x jusqu'à ce que la fréquence f_3 redevienne nulle. On déduit l'humidité de la variation de C_v.

Les temps de mesure sont de l'ordre de 1 à 2 minutes.

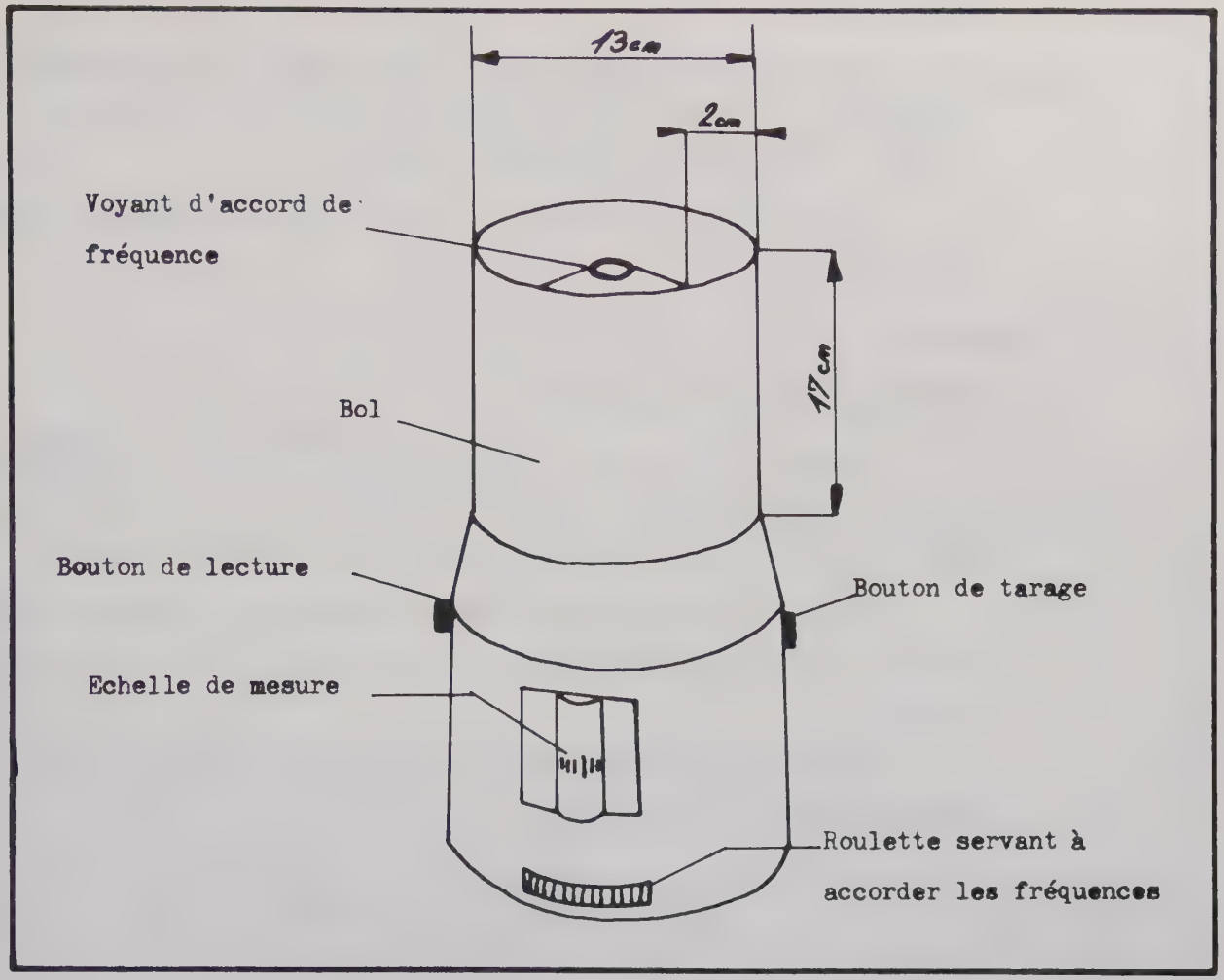


FIG.n°27. APPAREIL HYB_{42-43}

— • —

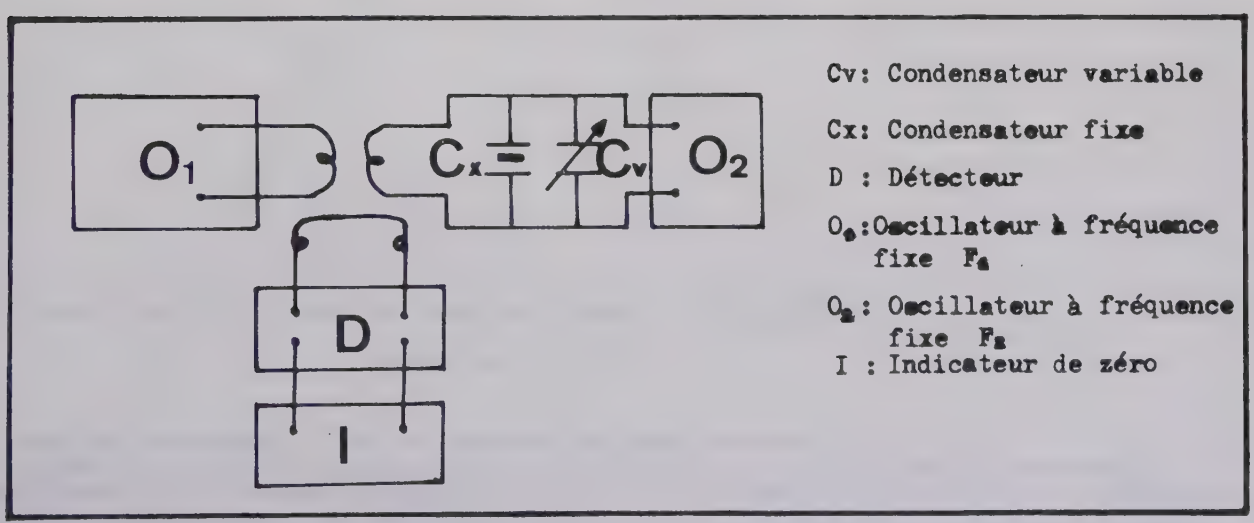


FIG.n°28. Principe de l'appareil HYB_{42-43}

b) Essais réalisés

Au cours de ce travail, il a été procédé successivement à l'étude de l'influence de la prise d'essai et de la granulométrie du grain, puis à l'étalonnage de l'appareil.

Cette étude a été effectuée en utilisant le granulé décrit à la page 75.

1.1.2 - Résultats

a) Influence de la prise d'essai

Suivant l'importance de la prise d'essai, le condensateur est plus ou moins rempli et dans ces conditions les valeurs obtenues sont influencées d'une manière certaine par la prise d'essai.

Pour déterminer cette influence, des essais ont été réalisés en faisant varier la prise d'essai de 100 g en 100 g, puis de 20 g en 20 g.

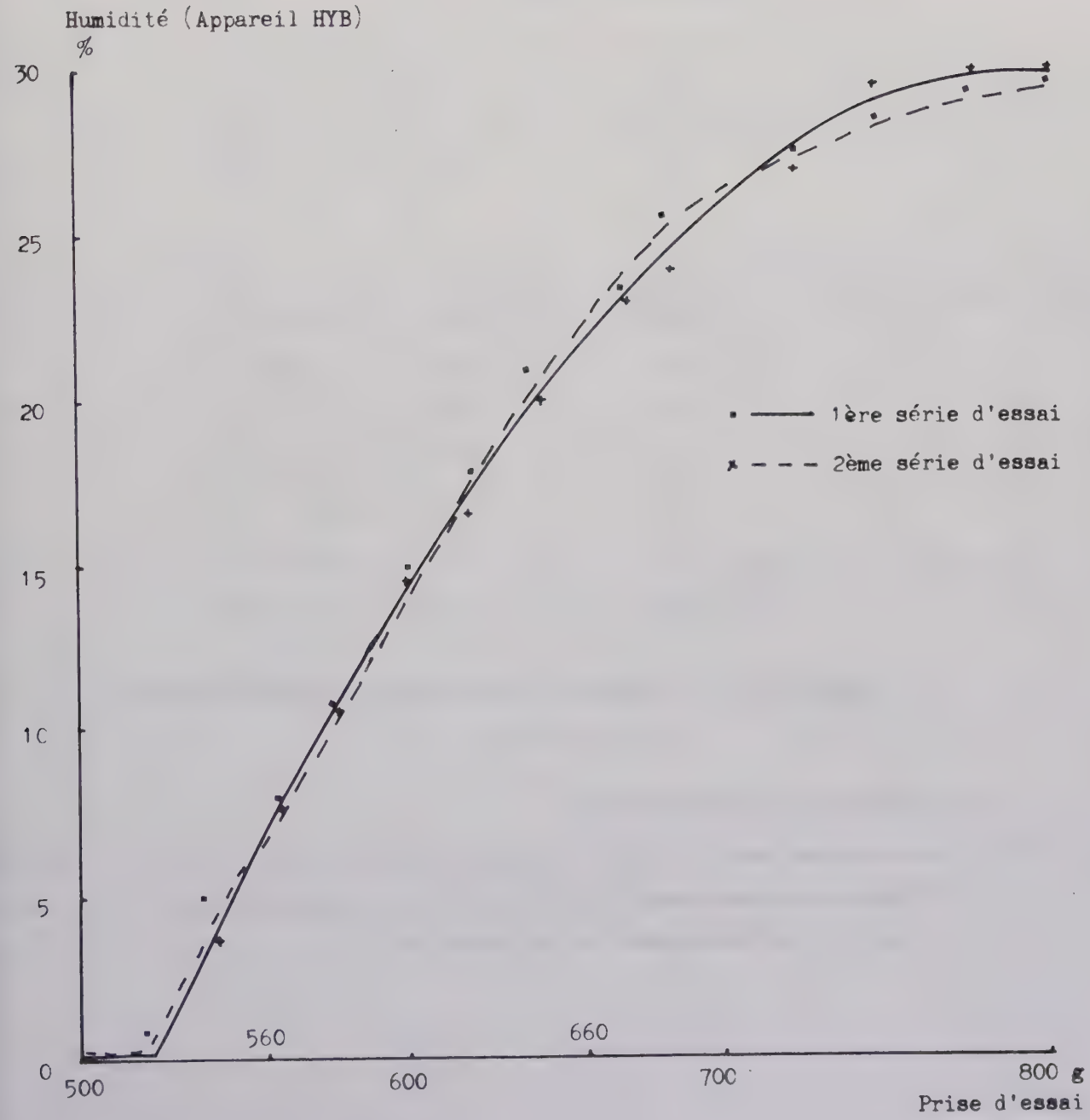
Les résultats obtenus pour les essais de 100 g en 100 g sont reportés dans le tableau XVII.

Prise d'essai	Lecture
100 g	pas de lecture
200 g	"
300 g	"
400 g	"
500 g	0
600 g	14,5 %
700 g	25,5 %
800 g	29,5 %
900 g	Prise d'essai trop importante pour l'appareil

TABLEAU XVII - Humidités lues suivant la prise d'essai de 100 g en 100 g.

Ils montrent que les mesures ne sont possibles que pour des prises d'essai comprises entre 500 et 800 grammes. Les valeurs obtenues croissent avec les prises d'essai et correspondent en fait à un plus ou moins grand remplissage entre les armatures.

FIG.n°29. Influence de la prise d'essai sur la mesure de l'humidité avec l'appareil HYB



Les résultats obtenus pour les essais de 20 g en 20 g sont indiqués dans le tableau XVIII et schématisés sous forme de courbes dans la figure n° 29.Ces dernières montrent que l'humidité indiquée par l'appareil n'est directement proportionnelle à la prise d'essai qu'entre 560 et 660 grammes.

Prise d'essai	Essai 1	Essai 2
500 g	0 %	0 %
520 g	0 %	1 %
540 g	4 %	5 %
560 g	8 %	7,5 %
580 g	11 %	11 %
600 g	14 %	15 %
620 g	17 %	18,5 %
640 g	20 %	21 %
660 g	23,5 %	23,5 %
680 g	24,5 %	25,5 %
700 g	26,5 %	26,5 %
720 g	28,0 %	27,5 %
740 g	30 %	28,5 %
760 g	30 %	29 %
780 g	30 %	29 %
800 g	30 %	30 %

TABLEAU XVIII - Humidités lues suivant la prise d'essai de 20 g en 20 g.

b) Influence de la granulométrie

Les essais ont été réalisés sur quatre granulométries, séparées à l'aide des tamis, module 33, 32, 30 et 26 correspondant aux ouvertures de mailles indiquées dans le tableau XIX.

Module	Ouverture de mailles en mm
33	1,600
32	1,250
30	0,800
26	0,315

TABLEAU XIX - Tamis utilisés

Les résultats réunis dans le tableau XX montrent que les différences d'humidité trouvées pour les granulométries étudiées sont supérieures à celles qui pouvaient être attendues d'après les résultats obtenus page 104, lorsqu'on utilise l'appareil HYB.

Fractions granulométriques	Humidités lues à la balance ULTRAMAT	Humidités lues à l'appareil HYB PE = 600 g	Densité apparente
> 1,600 mm	4,5 %	6 %	1,7
1,250 - 1,600 mm	4,3 %	7 %	1,66
0,800 - 1,250 mm	4 %	9 %	1,66
0,315 - 0,800 mm	4 %	11,2 %	1,40
< 0,315 mm	3,9 %	quantité de granulé insuffisante	1,43

TABLEAU XX - Humidités lues suivant la granulométrie.

L'influence simultanée du poids et de la granulométrie (donc de la densité apparente) de la prise d'essai montre qu'en fait le facteur déterminant est le volume de la prise d'essai.

Ce résultat qui était prévisible implique qu'avec un tel appareil les mesures,pour pouvoir être comparées, doivent être faites à volume constant et non à poids constant. Cette constatation est parfaitement logique car dans un condensateur cylindrique, la capacité est reliée à la hauteur du diélectrique entre les armatures par la formule :

$$C = \frac{K \log e}{L}$$

où K est un facteur de proportionnalité
e est la distance entre les armatures
L est la hauteur du diélectrique présent entre les armatures.

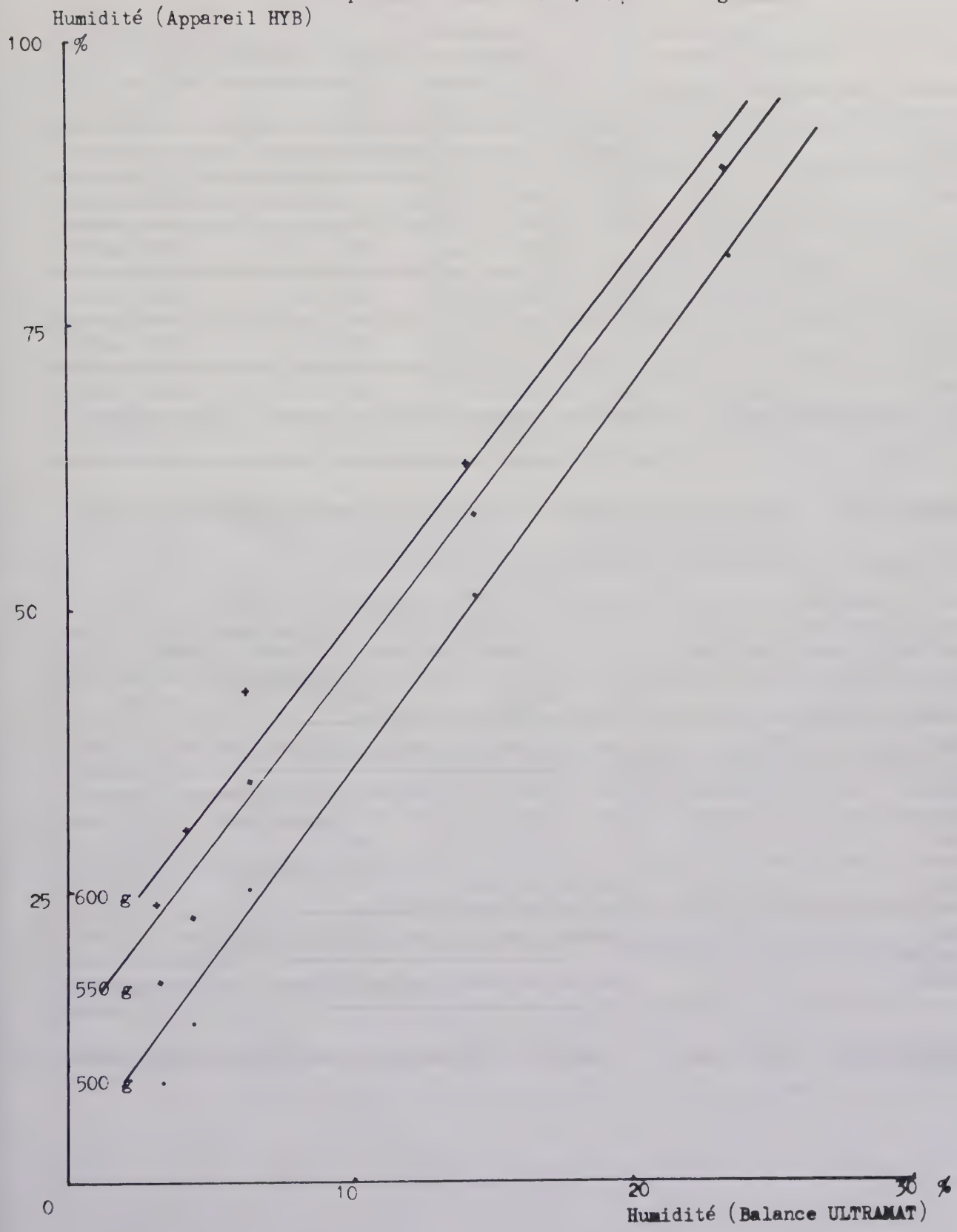
c) Etalonnage de l'appareil

L'étalonnage a été réalisé avec des granulés présentant à la balance ULTRAMAT des taux d'humidité de 32 % à 3,5 % - de 23,1 % à 1,0 % - de 24 % à 1,2 %. Trois essais ont été réalisés avec les prises d'essai suivantes : 500, 550 et 600 grammes.

Les résultats sont reportés dans les tableaux XXI, XXII, XXIII et schématisés sous forme de courbes dans la figure n° 30.

Ils montrent que les valeurs fournies par l'appareil HYB ne sont directement proportionnelles à l'humidité déterminée à la balance ULTRAMAT qu'entre les humidités suivantes : 2 à 3 % pour la limite inférieure, 25 à 30 % pour la limite supérieure. Entre ces valeurs, il est très facile d'étalonner l'appareil HYB pour la mesure de l'humidité d'un granulé. Notons que ROCCHI (19) pour un appareil fondé sur le même type de mesure donne des limites de mesure allant de 5 à 30 % avec une approximation de 0,10 % en moins d'une minute.

FIG.n°30. Etalonnage de l'appareil HYB pour les 3 prises d'essai : 500, 550 et 600 grammes



Temps de prélèvement	Humidités lues à la balance ULTRAMAT	Humidités lues à l'appareil HYB		
		500 g	550 g	600 g
0 mn	32 %	pas de lecture	pas de lecture	pas de lecture
5 mn	27,5 %	100 %	pas de lecture	pas de lecture
10 mn	23,5 %	83 %	91 %	93 %
20 mn	14,5 %	52,5 %	60 %	64 %
30 mn	6,5 %	26 %	36 %	44 %
40 mn	4,6 %	14 %	22 %	31 %
60 mn	3,5 %	8,5 %	16,5 %	23,5 %

TABLEAU XXI - Etalonnage de l'appareil HYB pour un granulé à humidité variant de 32 à 3,5 %.

Temps de prélèvement	Humidités lues à la balance ULTRAMAT	Humidités lues à l'appareil HYB		
		500 g	550 g	600 g
0 mn	23,1 %	pas de lecture	pas de lecture	pas de lecture
5 mn	19,2 %	89 %	pas de lecture	pas de lecture
10 mn	12,7 %	57 %	68,5 %	76 %
20 mn	2,7 %	pas de lecture	0 %	4 %
30 mn	1,1 %	pas de lecture	pas de lecture	pas de lecture
40 mn	1,0 %	pas de lecture	pas de lecture	pas de lecture

TABLEAU XXII - Etalonnage de l'appareil HYB pour un granulé à humidité variant de 23,1 à 1 %.

Temps de prélèvement	Humidités lues à la balance ULTRAMAT	Humidités lues à l'appareil HYB		
		500 g	550 g	600 g
0 mn	24 %	pas de lecture	pas de lecture	pas de lecture
5 mn	24,5 %	pas de lecture	pas de lecture	pas de lecture
10 mn	10,5 %	47,5 %	52 %	66 %
20 mn	2 %	pas de lecture	pas de lecture	pas de lecture
30 mn	1,5 %	pas de lecture	pas de lecture	pas de lecture
40 mn	1,2 %	pas de lecture	pas de lecture	pas de lecture

TABLEAU XXIII - Etalonnage de l'appareil HYB pour un granulé à humidité variant de 24 à 1,2 %.

1.1.3 - Conclusion

L'utilisation de l'appareil HYB, pour la détermination de l'humidité des granulés, présente à la fois des avantages et des inconvénients.

Avantages :

La mesure est très rapide (1 à 2 minutes) et l'appareil peut être facilement étalonné entre certaines limites. En outre, le granulé ne subit aucune altération au cours de la mesure et peut être réutilisé facilement.

Inconvénients :

Les mesures doivent être faites à volume constant et l'utilisation est limitée à une zone d'humidité située entre 2 et 25 %.

1.2 - ETUDE DE L'APPAREIL BRABENDER C. AQUAMETER L.

Les établissements BRABENDER proposent deux appareils pour le dosage de l'humidité : le C. AQUAMETER et le C. AQUAMETER L. Le premier est utilisable plus particulièrement pour des produits dont l'humidité est comprise entre 0 et 20 %. Le second convient mieux pour des produits ayant une humidité plus basse. C'est ce dernier qui a été étudié au cours de ce travail (figure n° 31).

1.2.1 - Partie expérimentale

a) Principe de la mesure

Il repose sur la mesure de la pression de l'acétylène formée par réaction entre le carbure de calcium et l'eau contenue dans les granulés

$$Ca\,C_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

La réaction s'effectue dans une cuve métallique étanche (figure n° 32) soumise à des vibrations et à un chauffage lors de la mesure. La pression de l'acétylène dégagé est fonction de la teneur en eau. On la mesure à l'aide d'un manomètre de précision. Les pressions et humidités étant directement proportionnelles, le manomètre est gradué en pourcentage d'humidité.

b) Description de l'appareil

L'appareil est schématisé dans la figure n° 33. Il comporte essentiellement deux parties : la cuve de réaction et le manomètre de précision.

. Cuve de réaction

C'est un cylindre métallique vertical (figure n° 32) d'un volume de 108 cm3 pouvant être porté à la température souhaitée par un collier chauffant. Un régulateur électronique permet d'afficher les températures de 80°C - 105°C - 130°C - 160°C.

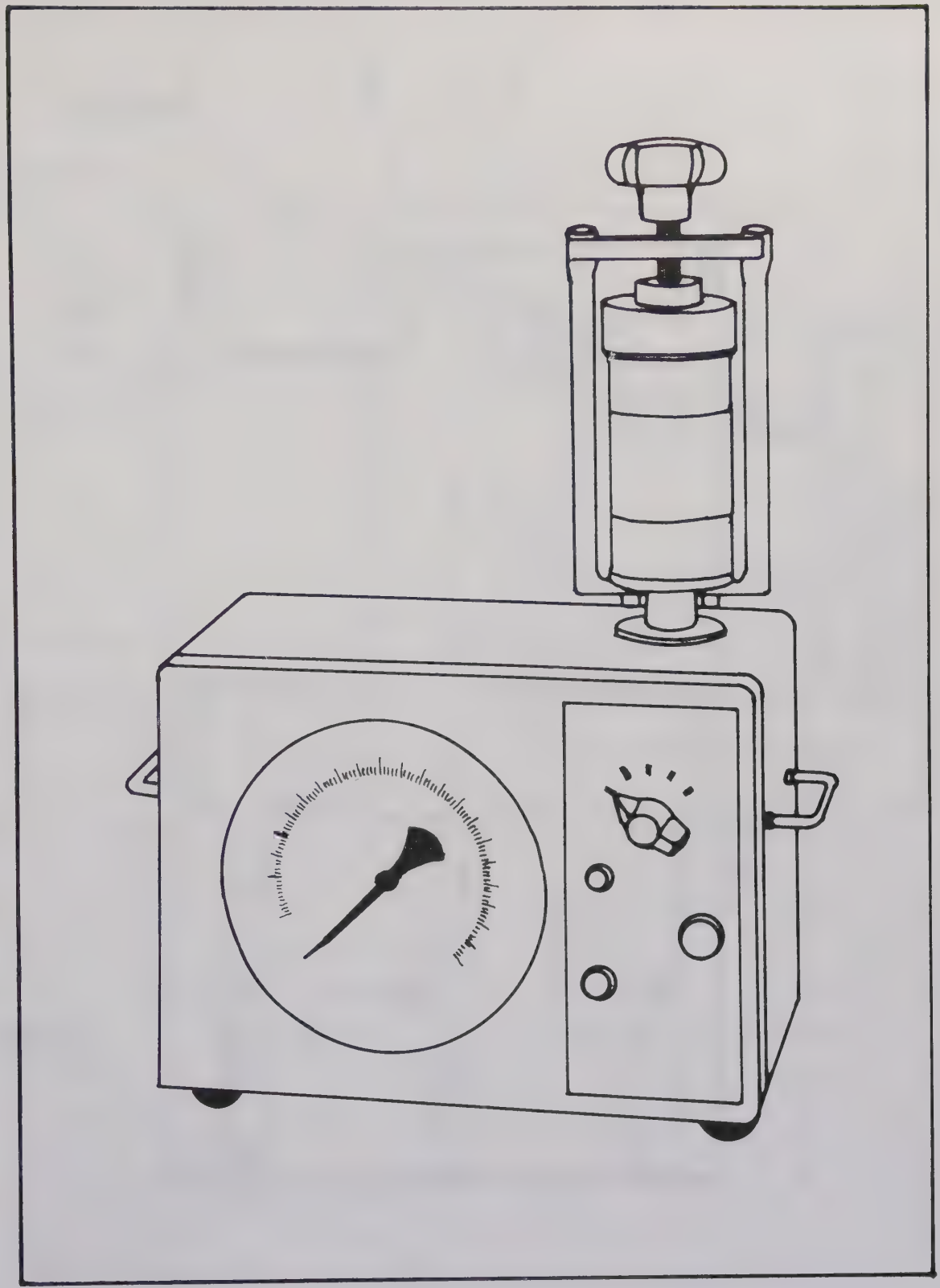


FIG.n°31. Appareil BRABENDER C. AQUAMETER L.

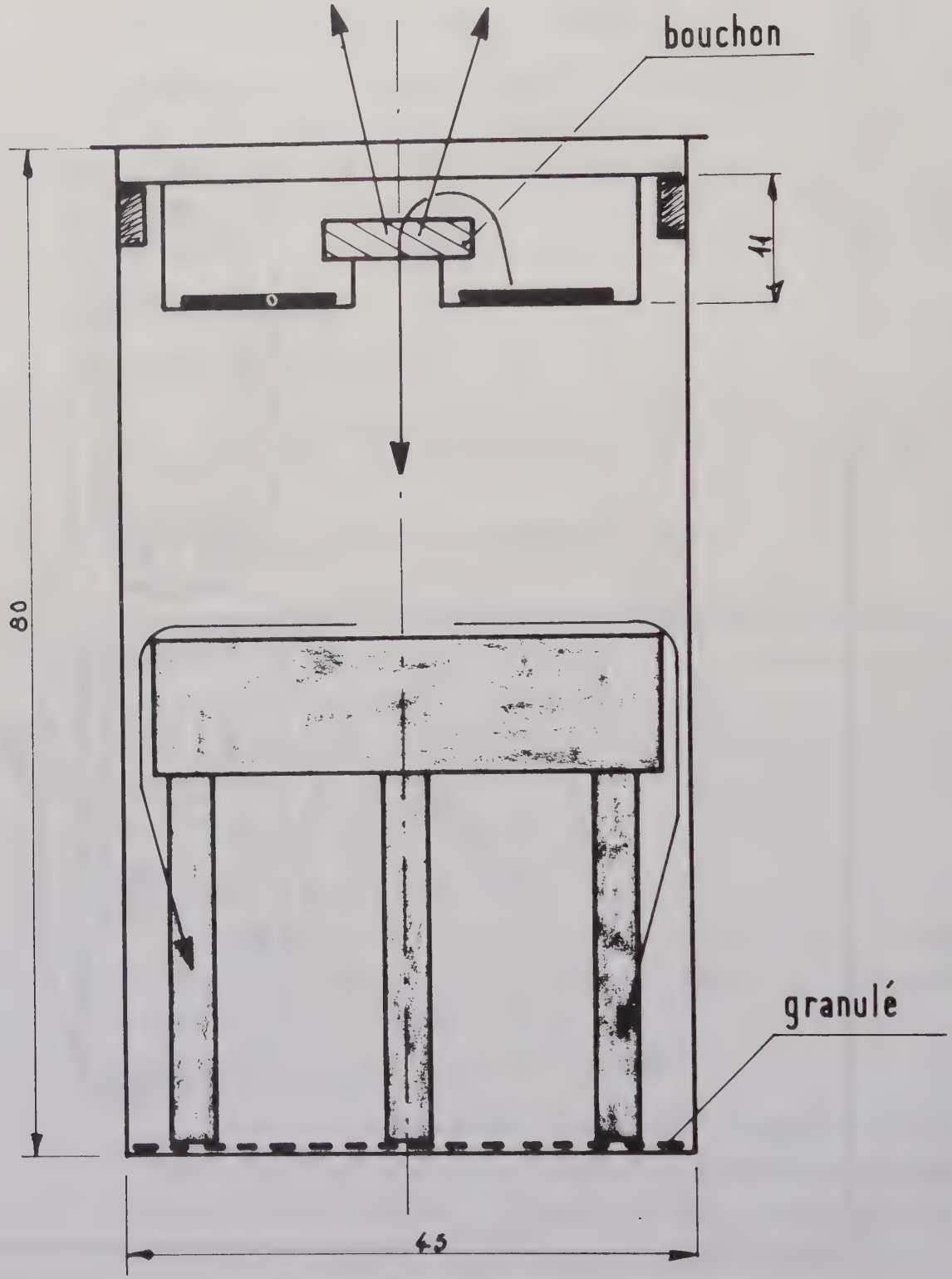
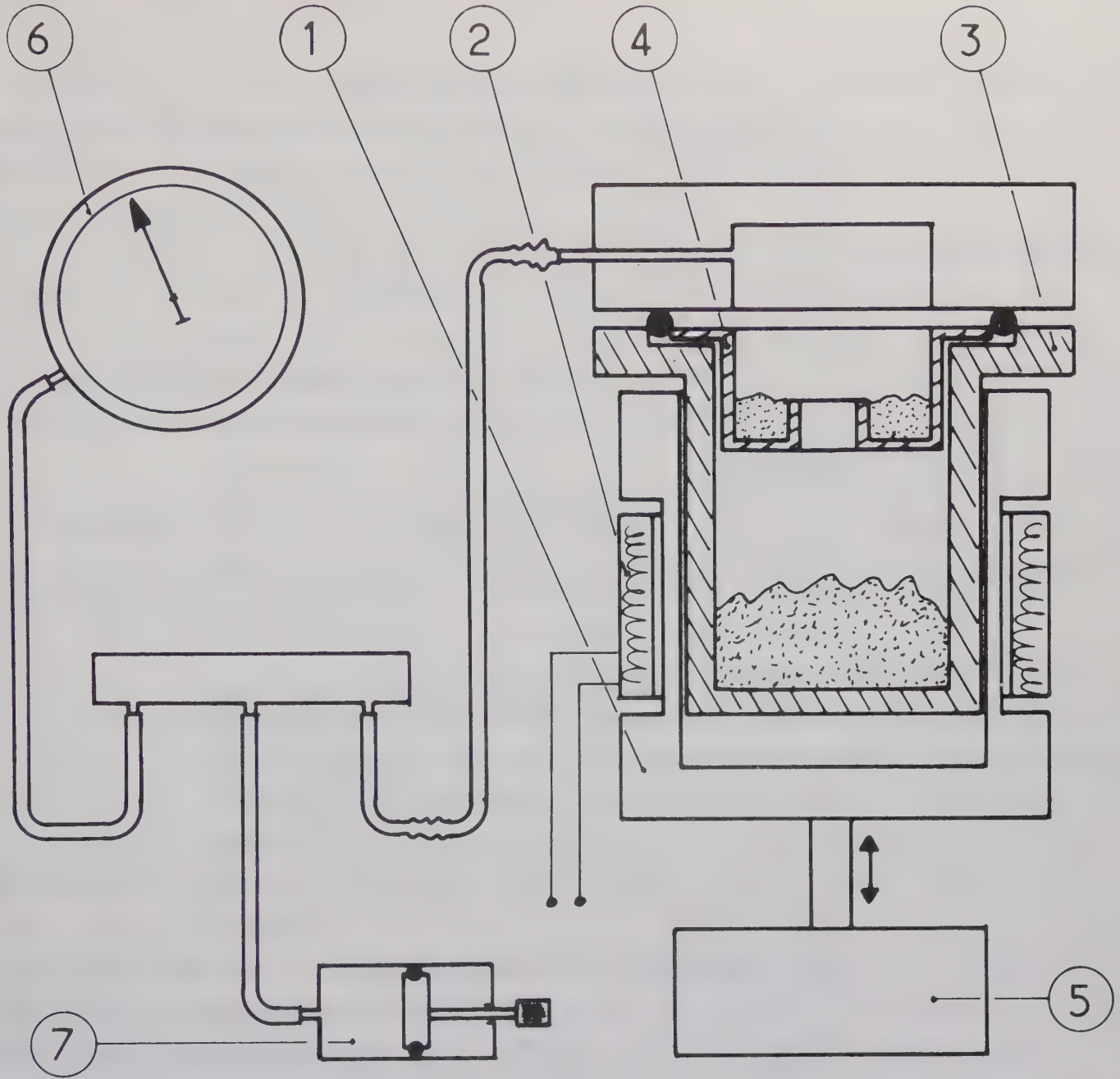


FIG.n°32. Cuve de l' appareil C. AQUAMETER L.



1-Cuve à réaction (Support)
2-Collier chauffant
3-Cuve à réaction
4-Réservoir à carbure de calcium
5-Système vibrant
6-Manomètre
7-Mise à zéro

FIG.n°33. Principe de l'appareil C. AQUAMETER L.

La cuve est agitée par un système vibrant. A l'intérieur se trouve un marteau à broches qui assure le broyage et le mélange du granulé avec le carbure de calcium. Ce dernier se trouve dans un petit réservoir, à la partie supérieure de la cuve de réaction, fermé par un bouchon de téflon qui saute sous l'action des vibrations, permettant ainsi le passage du carbure de calcium qui tombe alors sur le granulé.

La cuve est reliée, de façon étanche, au manomètre par l'intermédiaire d'un couvercle qui est maintenu fermé par un étrier.

. Manomètre

C'est un manomètre de précision, gradué en humidité de 0,1 % en 0,1 % jusqu'à 1 % pour une prise d'essai de 20 g. On peut modifier l'échelle de lecture en modifiant la prise d'essai. On obtient, ainsi, les échelles suivantes :

Prise d'essai	Echelle de lecture
10 g	0 - 2 %
4 g	0 - 5 %
1 g	0 - 20 %

Les valeurs lues sur le manomètre sont alors multipliées par des facteurs d'échelle qui sont respectivement 2 - 5 - 20.

. Avec l'appareil, le constructeur fournit un bloc métallique appelé "radiateur". Ce bloc conduit très rapidement la chaleur et il peut être utilisé pour refroidir la cuve de réaction entre chaque mesure. Il suffit de placer la cuve dans un trou aménagé à cet effet à l'intérieur du bloc.

c) Mode opératoire

La quantité de granulé choisie, en fonction de la gamme d'humidité désirée, est pesée, puis versée au fond de la cuve. Au-dessus, sont disposés le marteau à broches et éventuellement des disques métalliques, pour compenser le volume non occupé par le granulé (influence de la densité du granulé).

Le réservoir contenant le carbure de calcium, fermé avec son bouchon, est posé à la partie supérieure de la cuve. La quantité de carbure, mise dans le réservoir, est indépendante de la prise d'essai du granulé.

La cuve préparée est introduite dans le "radiateur" afin de noter la température (un thermomètre est inclus dans le bloc à cet usage) puis étant placée dans son collier chauffant, elle est reliée au manomètre par l'intermédiaire de son couvercle. La température est alors programmée et la cuve soumise aux vibrations. Lorsque l'aiguille du manomètre est stabilisée, la lecture est possible. La valeur indiquée après correction donnée par des tables (influence de la température) est multipliée par le facteur d'échelle pour obtenir l'humidité réelle. L'ensemble de ces opérations nécessite une demi-heure environ.

1.2.2 - Résultats

Afin de tester l'appareil, des essais de reproductibilité et de mesure d'humidité sur des granulés ayant des humidités diverses ont été réalisés. Ces essais ont permis de constater qu'effectivement l'appareil est précis pour les faibles humidités (0 - 2 %) et qu'il peut être utilisé dans cette zone sans étalonnage particulier. Les résultats sont beaucoup moins satisfaisants pour des humidités plus élevées.

Pour un granulé contenant 0,15 % d'humidité à la balance ULTRAMAT, il a été trouvé 0,12 % avec l'appareil BRABENDER.

Les résultats obtenus avec un granulé contenant 3,5 % d'humidité à la balance ULTRAMAT sont inscrits dans le tableau XXIV. Les écarts trouvés entre les cinq mesures sont relativement importants.

Numéro de l'essai	1	2	3	4	5
Prise d'essai	4 g	4 g	4 g	4 g	4 g
Température de réaction	80°C	80°C	80°C	80°C	80°C
Température cuve départ	23°C	23°C	23°C	23°C	23°C
Valeur lue sur manomètre	0,60	0,80	0,74	0,70	0,58
Correction	+ 0,08	+ 0,08	+ 0,08	+ 0,08	+ 0,08
Facteur d'échelle	5	5	5	5	5
Humidité	3,40 %	4,40 %	4,10 %	3,90 %	3,30 %

TABLEAU XXIV - Mesures de l'humidité avec l'appareil BRABENDER C. AQUAMETER L.

1.2.3 - Conclusion

L'appareil BRABENDER C. AQUAMETER L. présente surtout l'intérêt d'une grande précision qui peut être utile dans un laboratoire de contrôle. Il a en revanche de nombreux inconvénients.

- Il ne peut être utilisé que pour la détermination des faibles humidités (inférieures à 3 - 4 % environ).
- La mesure nécessite un temps pratiquement égal à celui requis par la balance ULTRAMAT.
- L'odeur dégagée par l'acétylène et ses impuretés est désagréable et la destruction de l'excès de carbure de calcium pose quelques problèmes.

L'étude qui vient d'être réalisée avec deux appareils de conception très différente (appareils HYB et C. AQUAMETER L.) montre qu'il est en fait, difficile de déterminer l'humidité d'un granulé en cours de séchage à l'aide d'une méthode à la fois simple, rapide et précise. En tenant compte de cette constatation, les recherches ont été orientées vers la mise au point d'une méthode indirecte.

2 - ETUDE DE METHODES INDIRECTES

Les travaux réalisés comportent deux grandes parties :

La première est consacrée à l'étude des différents paramètres qui, dans un séchoir à lit fluidisé, sont susceptibles de présenter certaines relations avec l'humidité du granulé contenu dans l'appareil.

Les paramètres qui ont été étudiés sont les suivants : température du granulé, température et humidité relative de l'air à l'entrée et à la sortie du séchoir.

Ces recherches ont permis d'envisager deux méthodes, susceptibles d'être utilisées, pour suivre indirectement l'évolution du séchage d'un granulé dans un appareil à lit fluidisé.

Lors de la deuxième partie, ces deux méthodes ont été testées à l'échelon industriel.

2.1 - ETUDE DES PARAMETRES SUSCEPTIBLES DE PRESENTER CERTAINES RELATIONS AVEC L'HUMIDITE DU GRANULE

Au cours de cette partie du travail, un granulé a été séché sur lit fluidisé et, lors du séchage, différents paramètres ont été déterminés : l'humidité et la température du granulé, la température et l'humidité relative de l'air d'entrée ainsi que la température et l'humidité relative de l'air de sortie du séchoir. Toutes ces caractéristiques ont d'abord été étudiées en fonction du temps; puis, j'ai tenté de relier certaines d'entre elles à l'humidité du granulé.

2.1.1 - Partie expérimentale

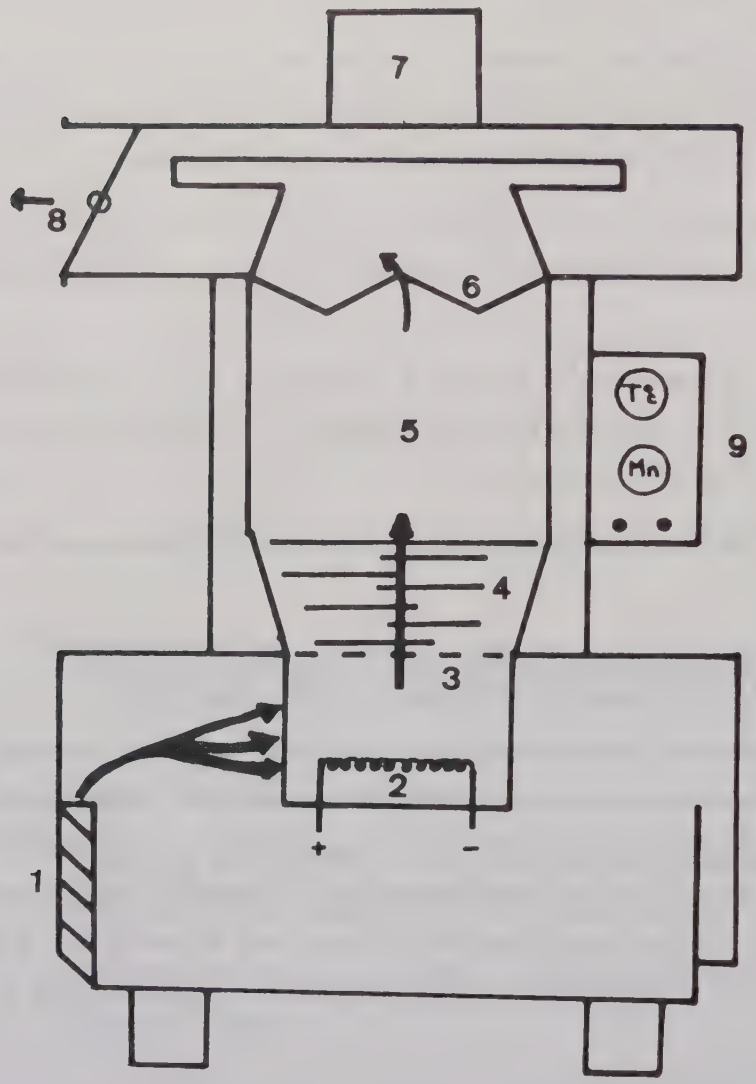
a) Granulé utilisé

Le granulé utilisé est celui qui a été mis au point lors de la première partie de ce travail (voir page 75).

b) Séchoir utilisé

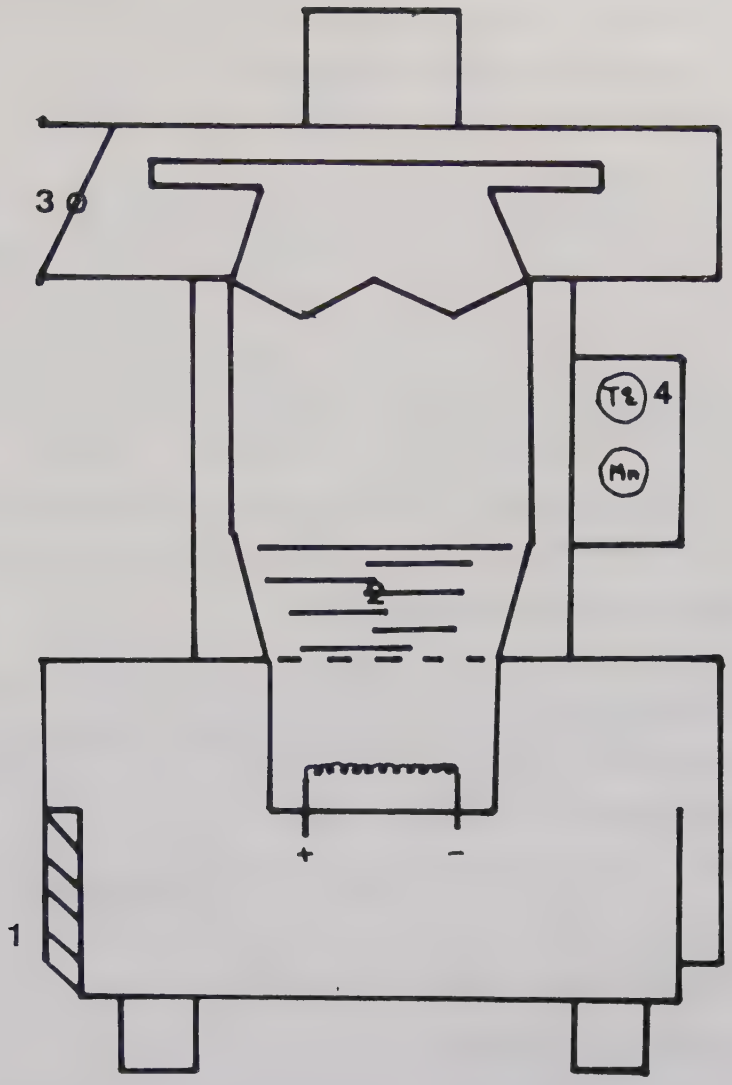
Il s'agit d'un séchoir AEROMATIC(°) de laboratoire (type ST 5 capacité de 5 kg). L'appareil est représenté dans la figure n° 34 et il comporte les éléments suivants :

(°) Ets REGAMEY 221, boulevard Davout - PARIS 20è



1-Entrée de l'air
2-Résistance de chauffage de l'air
3-Grille
4-Granulé
5-Chambre d'expansion
6-Filtre anti-poussières
7-Moteur d'aspiration
8-Sortie de l'air
9-Cadrans de mesure(minuterie,température,arrêt)

FIG.n°34. AEROMATIC de laboratoire



1- Psychromètre

2- Thermomètre à maximum

3- Psychromètre et thermomètre

4- Sonde thermométrique

FIG.n°35. Montage réalisé pour l'enregistrement des paramètres du séchage

- une cuve ayant la forme d'un tronc de cône en matière plastique ou acier inoxydable avec, à sa base, une grille perforée qui retient le granulé et canalise le courant d'air de mise en sustentation,
- une turbine couplée à un moteur assurant la production du courant d'air. Située à la partie supérieure de l'appareil, la turbine aspire l'air à travers le granulé et permet la mise en suspension de ce dernier. L'air qui est capté dans la pièce traverse le granulé puis est rejeté à la partie supérieure où il est filtré afin d'arrêter les poussières,
- un système de chauffage de l'air. Dans l'appareil de laboratoire, le chauffage est assuré par des résistances électriques,
- des appareils de contrôle :

Le séchoir comporte normalement un thermorégulateur de la température de l'air de séchage, une minuterie et une sonde thermométrique permettant de mesurer la température de l'air d'entrée.

Pour cette étude, il a été équipé, en plus, des appareils indiqués dans la figure n° 35.

c) Description des essais réalisés

- *Humidité du granulé* :

Pour suivre l'évolution de l'humidité du granulé au cours du séchage, des prélèvements ont été effectués dans la cuve du séchoir de 5 en 5 minutes durant la première demi-heure puis de 10 en 10 minutes jusqu'à une heure. Les prélèvements, de l'ordre de 15 à 20 g, ont toujours été réalisés après homogénéisation du granulé contenu dans la cuve. L'humidité a été mesurée à l'aide de la balance ULTRAMAT dans les conditions précédemment définies :

- hauteur de lampe 4 cm
- prise d'essai 10 g
- voltage 150 v
- durée de séchage 30 mn

- *Température du granulé* :

La température du granulé a été suivie à l'aide d'un thermomètre à maximum, plongé dans le granulé à l'intérieur de la cuve (Emplacement 2 sur la figure n° 35).

- *Humidité relative de l'air à l'entrée du séchoir* :

Cette humidité a été mesurée à l'aide d'un psychromètre THIES(°) placé en 1 (figure n° 35).

Signalons que le psychromètre THIES, comme tout psychromètre, est formé de deux thermomètres. Le réservoir du premier est sec tandis que celui du second est entouré d'un manchon humide. Une soufflerie assure une circulation d'air à une vitesse supérieure à 2 m/s. Sous l'action de l'air passant sur leurs réservoirs, les deux thermomètres s'équilibrent à des températures t' et t et, à partir de ces deux températures, il est possible de connaître l'humidité relative de l'air.

Pour des thermomètres correctement ventilés et pour l'air, la pression partielle en eau du gaz est donnée par la relation :

$$pm = pt - 0{,}5 \frac{H}{755} (t'-t)$$

pm = pression partielle en eau
H = pression atmosphérique en mm de mercure
pt = tension de vapeur
t' = température du thermomètre sec
t = température du thermomètre humide

En pratique, il existe des tables qui donnent l'humidité relative de l'air en fonction de (t'-t) et de t' ou des abaques qui fournissent l'humidité à partir de t' et de t.

(°) Ets BLET 132, rue Faubourg Saint-Denis - PARIS 10è

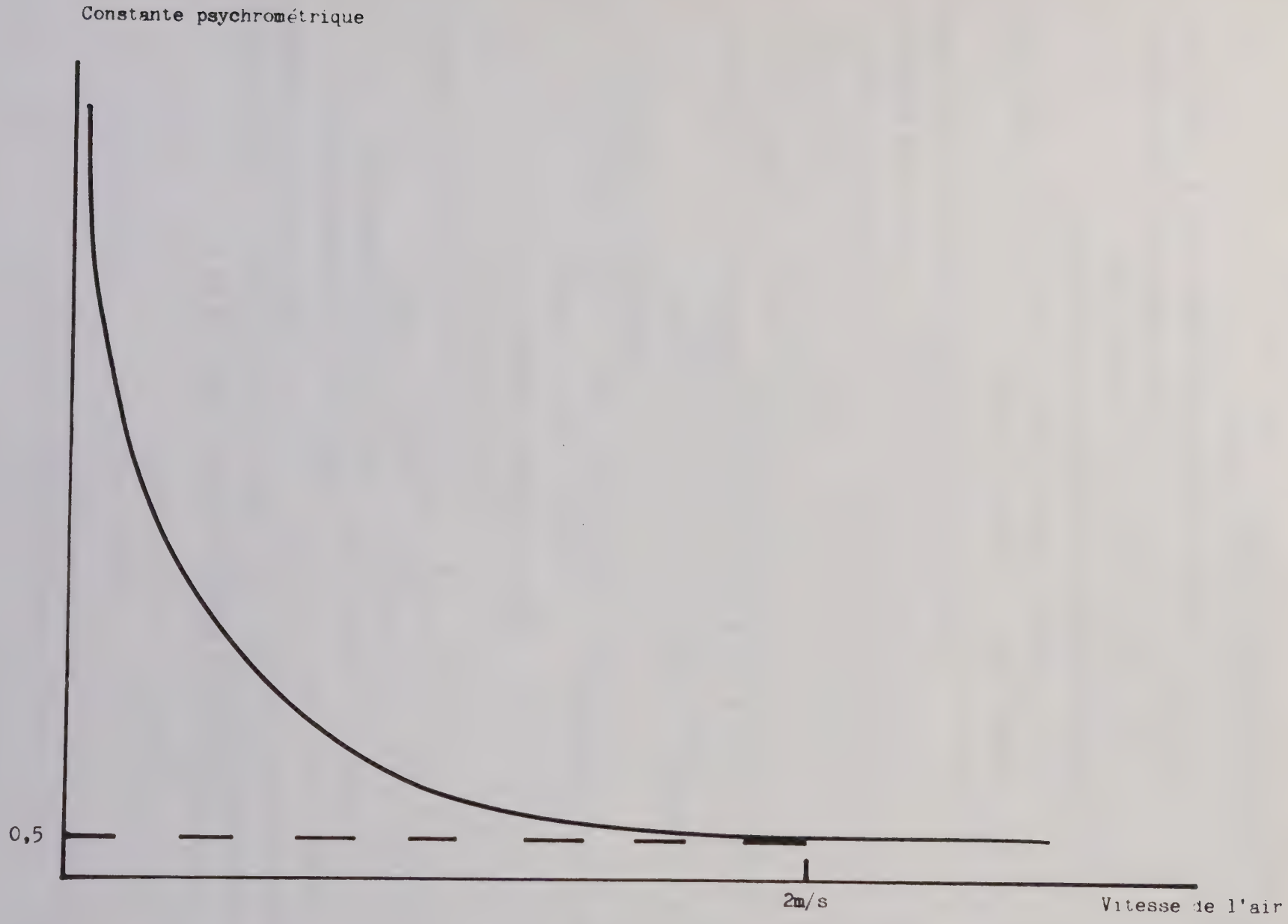


FIG.n°36. Variation de la constante psychrométrique en fonction de de la vitesse de l'air , d'après BERGIER(21)

La valeur 0,5 représente la constante psychrométrique quand l'eau est liquide au niveau du manchon humide. Cette valeur change avec l'état de l'eau (0,43 lorsque l'eau est sous forme de glace). De plus, cette constante dépend de la vitesse de déplacement de l'air au niveau du thermomètre humide. Sa valeur n'est pratiquement constante que pour des vitesses supérieures à 2 m/s (figure n° 36). Ainsi s'explique la nécessité d'avoir une certaine vitesse de circulation de l'air dans l'appareil. L'influence de la constante psychrométrique et, par suite aussi, celle de la vitesse de ventilation, sur le résultat diminue toutefois quand la température augmente.

Il convient de noter que l'humidité relative donnée par le psychromètre placé en 1 ne correspond pas à l'humidité relative de l'air de séchage car celui-ci est ensuite réchauffé. L'humidité relative réelle de l'air de séchage a toutefois pu être calculée facilement, à partir de la valeur trouvée, en utilisant le diagramme de l'air humide.

- *Humidité relative de l'air à la sortie du séchoir* :

Elle a été mesurée comme la précédente à l'aide d'un psychromètre THIES placé en 3 (figure n° 35).

De plus, cette valeur trouvée a été utilisée pour calculer la quantité absolue d'eau contenue dans l'air de sortie. Cette quantité est exprimée en gramme de vapeur d'eau par kilogramme d'air sec et a été obtenue sur le diagramme de l'air humide à partir de l'humidité relative et de la température de l'air.

- *Température de l'air à l'entrée du séchoir* :

Cette température a été mesurée à l'aide d'une sonde thermométrique placée en 4 (figure n° 35).

- *Température de l'air à la sortie du séchoir* :

Cette valeur a été obtenue à l'aide d'un thermomètre placé en 3 (figure n° 35).

Au cours de ces recherches, quatre températures de séchage ont été utilisées : 40°C - 45°C - 50°C - 60°C. Pour chaque température, 3 essais ont été réalisés et, pour chaque paramètre, c'est la moyenne des 3 résultats obtenus qui a été prise en considération.

2.1.2 - Résultats

Les résultats trouvés pour les quatre températures de séchage sont inscrits dans les tableaux XXV (40°C), XXVI (45°C), XXVII (50°C) et XXVIII (60°C).

Chacun des tableaux comporte 10 colonnes principales :

. Temps de prélèvements en minutes.

. Humidité de l'air à l'entrée du séchoir. Trois valeurs sont indiquées : la température du thermomètre sec, celle du thermomètre humide et l'humidité relative de l'air, déduite des deux températures précédentes. En outre, l'humidité relative réelle de l'air de séchage (air réchauffé) est inscrite en bas du tableau.

. Humidité de l'air à la sortie du séchoir. Trois valeurs sont également indiquées : la température du thermomètre sec, celle du thermomètre humide et l'humidité relative de l'air, calculée à partir des deux valeurs précédentes.

. Différence entre l'humidité relative de l'air à la sortie et à l'entrée du séchoir.

. Humidité du granulé.

. Quantité de vapeur d'eau, exprimée en g par kilogramme d'air sec, contenue dans l'air de sortie.

. Température de l'air d'entrée.

. Température de l'air de sortie.

. Différence de température entre l'air à l'entrée et à la sortie du séchoir.

. Température du granulé.

Temps de prélèvements mn	Humidité air entrée (humidité de la pièce)			Humidité air sortie			Différence humidité air entrée air sortie %	Humidité du granulé %	g. vapeur d'eau/kg air sec (air sortie)	Température air entrée °C	Température air sortie °C	Différence température air entrée air sortie °C	Température du granulé °C
	t°C thermo. sec	t°C thermo. humide	% humidité	t°C thermo. sec	t°C thermo. humide	% humidité							
0	23,4	13,9	32					24,9					23,6
5	23,4	13,9	32	27,6	21	56	46	22,5	13	40	27,6	12,4	20,3
10	23,4	13,9	32	26,2	20,5	62	42	18,6	13,2	40	26,8	13,2	20
15	23,4	13,9	32	27,2	20,9	55	45	14,3	12,5	40	27,2	12,8	21,3
20	23,4	13,9	32	27,8	20,4	52	42	11,3	12,5	40	27,8	12,2	22
25	23,4	13,9	32	28,4	19,9	45	35	8	10,9	40	28,4	11,6	23
30	23,4	13,9	32	29,9	19,6	38	28	5,4	10	40	29,9	10,1	29,6
40	23,4	13,9	32	33,2	19,8	29	14	3,6	9	40	33,2	6,8	33,6
50	23,4	13,9	32	34,8	19,8	23	13	2,6	8,2	40	34,8	5,2	35,6
60	23,4	13,9	32	36,0	20	21	11	2,4	8	40	36	4	36,3

TABLEAU XXV - Température du séchage = 40°C - Humidité relative réelle de l'air de séchage = 10 %

Temps de prélèvements mn	Humidité air entrée (humidité de la pièce)			Humidité air sortie			Différence humidité air entrée air sortie %	Humidité du granulé %	g. vapeur d'eau/kg air sec (air sortie)	Température air entrée °C	Température air sortie °C	Différence température air entrée air sortie °C	Température du granulé °C
	t°C thermo. sec	t°C thermo. humide	% humidité	t°C thermo. sec	t°C thermo. humide	% humidité							
5	22,4	12,9	31					26					22
5	22,4	12,9	31	26,9	23	70	60,5	21,9	16	45	26,9	18,1	21,6
10	22,4	12,9	31	27,3	22,5	67	57,5	18,6	15,5	45	27,3	17,7	23
15	22,4	12,9	31	27,8	22,2	61	51,5	13,6	14,5	45	27,8	17,2	22,6
20	22,4	12,9	31	27,9	22,4	59	49,5	8,4	14,2	45	27,9	17,2	23,6
25	22,4	12,9	31	29	20,4	42	32,5	4,5	11,4	45	29	16	29,3
30	22,4	12,9	31	32,4	19,7	31	21,5	2,5	9,5	45	32,4	12,6	35,6
40	22,4	12,9	31	37,6	20,3	22	12,5	2	8,5	45	37,6	7,4	42
50	22,4	12,9	31	39,1	21	20	10,5	1,8	8,7	45	39,1	5,9	42,3
60	22,4	12,9	31	39,3	21	20	10,5	1,8	8,7	45	39,3	5,7	43

TABLEAU XXVI - Température du séchage = 45°C - Humidité relative réelle de l'air de séchage = 9,5 %

Temps de prélèvements mn	Humidité air entrée (humidité de la pièce)			Humidité air sortie			Différence humidité air entrée air sortie %	Humidité du granulé %	g. vapeur d'eau/kg air sec (air sortie)	Température air entrée °C	Température air sortie °C	Différence température air entrée air sortie °C	Température du granulé °C
	t°C thermo. sec	t°C thermo. humide	% humidité	t°C thermo. sec	t°C thermo. humide	% humidité							
0	23,8	13,8	33					25					24
5	23,8	13,8	33	28,3	23	65	56	22,3	15,5	45	28,3	16,7	22,3
10	23,8	13,8	33	24,1	22,5	67	48	18	15,2	50	29,1	20,9	24
15	23,8	13,8	33	30	23,1	53	44	11,1	14	50	30,1	19,9	27,6
20	23,8	13,8	33	31,6	22,8	50	41	8,8	14,5	50	31,6	18,4	31
25	23,8	13,8	33	33,4	22,6	40	31	6	12,9	50	33,6	16,4	34,3
30	23,8	13,8	33	35,8	22,2	31	22	3,5	11,2	50	35,8	14,2	36,6
40	23,8	13,8	33	39,6	22,6	23	14	1,9	10,5	50	39,7	10,3	43,6
50	23,8	13,8	33	42,4	23,3	21	12	1,5	11	50	41,4	8,6	45,6
60	23,8	13,8	33	42	23,3	20	11	1,5	10	50	42	8	45,6

TABLEAU XXVII - Température du séchage = 50°C - Humidité relative réelle de l'air de séchage = 9 %

Temps de prélèvements mn	Humidité air entrée (humidité de la pièce)			Humidité air sortie			Différence humidité air entrée air sortie %	Humidité du granulé %	g. vapeur d'eau/kg air sec (air sortie)	Température air entrée °C	Température air sortie °C	Différence température air entrée air sortie °C	Température du granulé °C
	t°C thermo. sec	t°C thermo. humide	% humidité	t°C thermo. sec	t°C thermo. humide	% humidité							
0	23	13,8	35					24,9					21
5	23	13,8	35	28,5	20,6	50	43	23,4	12,2	60	28,5	31,5	24
10	23	13,8	35	28,3	24,2	69	62	18,0	16,8	60	28,3	31,7	25,6
15	23	13,8	35	31	23,7	58	51	11,2	16	60	31	29	27
20	23	13,8	35	32,7	23,3	48	41	5,8	14,8	60	32,7	27,3	34
25	23	13,8	35	36,3	22,6	32	25	3,3	11,6	60	36,3	23,7	42,6
30	23	13,8	35	40	22,5	22	15	2,0	10,2	60	40	20	49
40	23	13,8	35	45,4	23,5	15	8	1,4	9	60	45,4	14,6	54
50	23	13,8	35	46,3	23,5	14	7	1,2	8,8	60	46,3	13,7	55,6
60	23	13,8	35	46,6	23,2	13	6	0,9	8	60	46,6	13,4	56

TABLEAU XXVIII - Température du séchage = 60°C - Humidité réelle de l'air de séchage = 7 %

Les résultats précédents ont été utilisés pour tracer différents types de courbes. Ces dernières seront analysées dans l'ordre suivant :

. Courbes représentant l'humidité absolue de l'air de sortie du séchoir, en fonction de l'humidité résiduelle du granulé.

Ce type de courbes permet, comme nous le verrons, de vérifier que les essais ont été effectués dans de bonnes conditions.

. Courbes représentant l'évolution de tous les paramètres étudiés en fonction du temps.

. Courbes représentant l'évolution de l'humidité du granulé contenu dans le séchoir en fonction de certains paramètres.

Ces deux derniers types de courbes ont permis de mettre en évidence, parmi les paramètres étudiés, ceux présentant l'évolution la plus proche de celle de l'humidité du granulé et d'envisager deux méthodes susceptibles d'être employées pour suivre le séchage d'un granulé dans un séchoir à lit d'air fluidisé.

2.1.2.1 - Humidité absolue de l'air de sortie du séchoir en fonction de l'humidité résiduelle du granulé

Les courbes qui ont été tracées représentent l'humidité absolue de l'air de sortie (g. vapeur d'eau par kg d'air sec) en fonction du logarithme de l'humidité du granulé exprimée en g pour 100 g de granulé sec.

Pour tracer ces courbes il a donc d'abord été nécessaire de convertir les humidités fournies par la balance ULTRAMAT (humidité par rapport au granulé humide) en humidités par rapport au granulé sec. Les résultats de cette conversion sont reportés dans les tableaux XXIX (40°C), XXX (45°C), XXXI (50°C) et XXXII (60°C) qui comportent également la teneur en eau de l'air à la sortie du séchoir (g. vapeur d'eau par kg d'air sec) au moment de chacun des prélèvements.

Humidité résiduelle en g pour 100 g de granulé humide	Humidité résiduelle en g pour 100 g de granulé sec	Teneur en vapeur d'eau de l'air de sortie (g par kg air sec)
22,5	29	13
18,6	22,8	13,2
14,3	16,6	12,5
11,3	12,7	12,5
8	8,7	10,9
5,4	5,7	10
3,6	4	9
2,6	2,6	8,2
2,4	2,4	8

TABLEAU XXIX - Humidités résiduelles du granulé et humidités absolues de l'air de sortie - Température de séchage = 40°C

Humidité résiduelle en g pour 100 g de granulé humide	Humidité résiduelle en g pour 100 g de granulé sec	Teneur en vapeur d'eau de l'air de sortie (g par kg air sec)
21,9	28	16
18,6	22,8	15,5
13,6	15,7	14,5
8,4	9,2	14,2
4,5	4,7	11,4
2,5	2,6	9,5
2	2,1	8,5
1,8	1,9	8,7
1,8	1,9	8,7

TABLEAU XXX - Humidités résiduelles du granulé et humidités absolues de l'air de sortie - Température de séchage = 45°C.

Humidité résiduelle en g pour 100 g de granulé humide	Humidité résiduelle en g pour 100 g de granulé sec	Teneur en vapeur d'eau de l'air de sortie (g par kg air sec)
22,3	28,7	15,5
18	21,9	15,2
11,1	12,4	14
8,8	9,7	14,5
6	6,4	12,9
3,5	3,6	11,2
1,9	1,9	10,5
1,5	1,5	11
1,5	1,5	10

TABLEAU XXXI - Humidités résiduelles du granulé et humidités absolues de l'air de sortie - Température de séchage = 50°C.

Humidité résiduelle en g pour 100 g de granulé humide	Humidité résiduelle en g pour 100 g de granulé sec	Teneur en vapeur d'eau de l'air de sortie (g par kg air sec)
23,4	30,5	12,2
18	21,9	16,8
11,2	12,6	16
5,8	6,2	14,8
3,3	3,4	11,6
2	2,1	10,2
1,4	1,4	9
1,2	1,2	8,8
0,9	0,9	8

TABLEAU XXXII - Humidités résiduelles du granulé et humidités absolues de l'air de sortie - Température de séchage = 60°C.

FIG.n°37. Humidité absolue de l'air de sortie en fonction de l'humidité résiduelle du granulé
(Représentation semi-logarithmique)

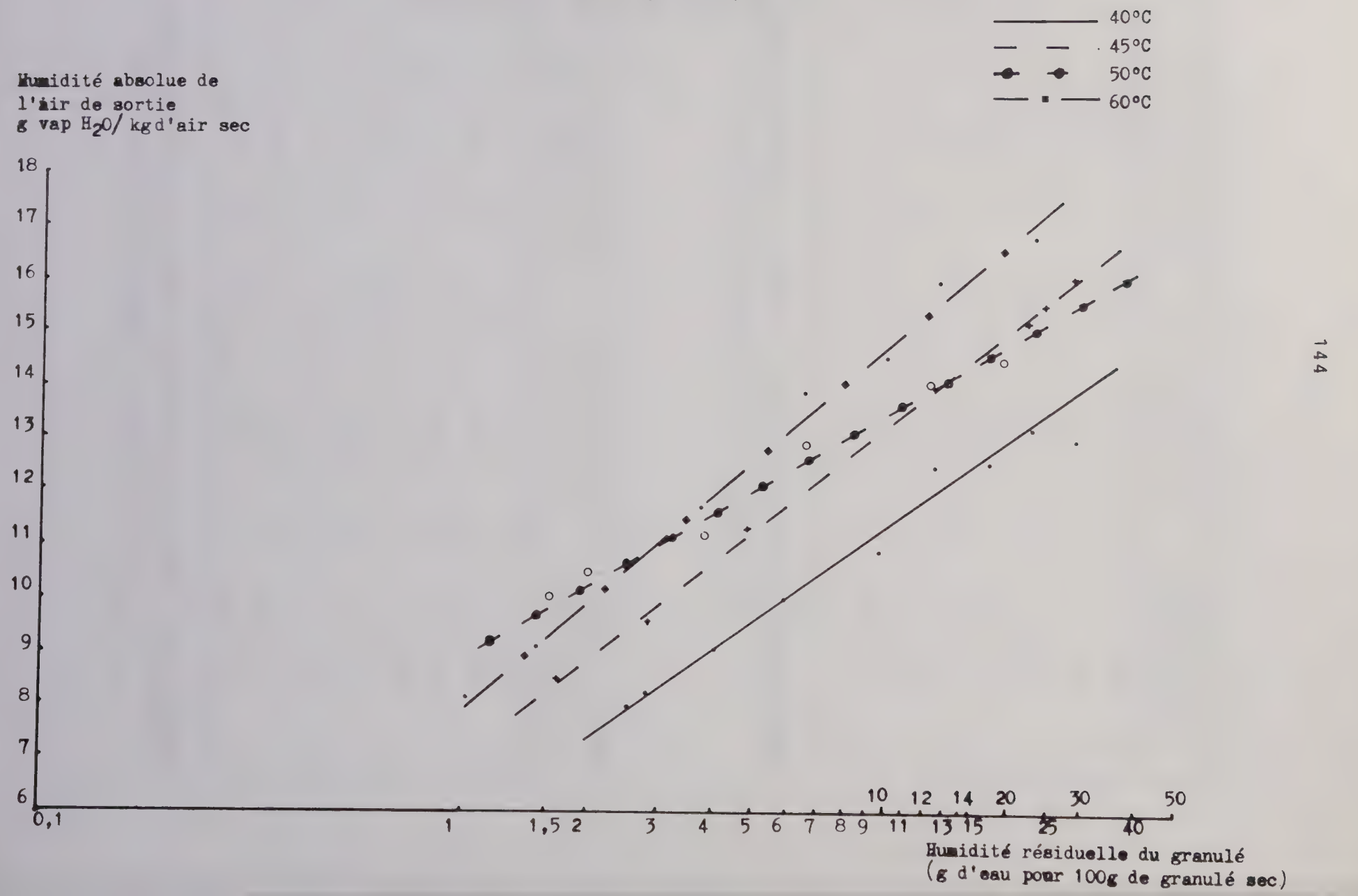
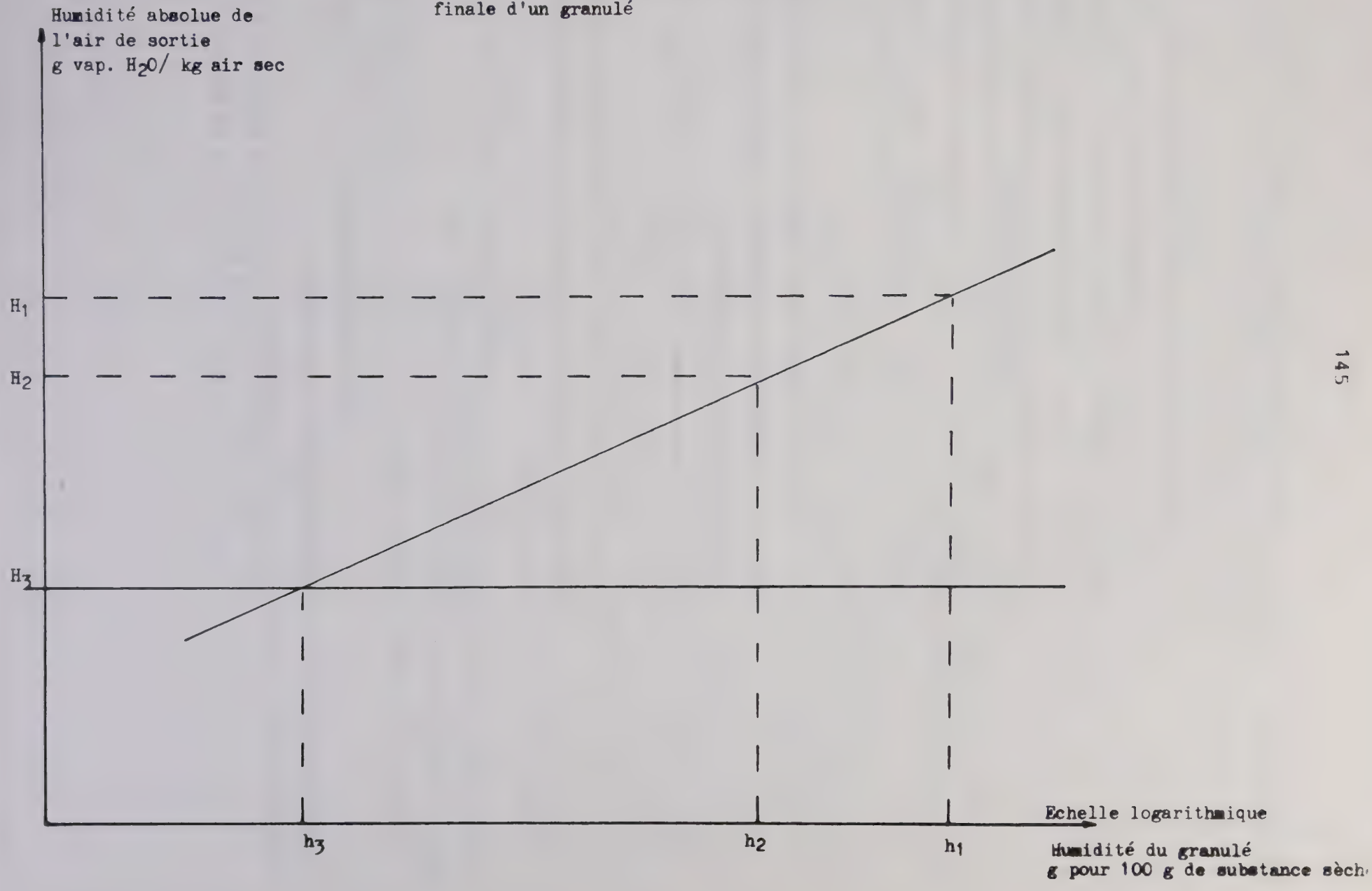


FIG.n°38. Détermination de l'humidité résiduelle finale d'un granulé



Les courbes obtenues pour les quatre températures de séchage sont schématisées dans la figure n° 37 et ce sont, dans tous les cas, des droites.

Ce résultat présente deux intérêts principaux :

- Il confirme celui obtenu par THURN (37) qui, dans un travail précédemment signalé (page 52), avait montré que l'humidité absolue de l'air de sortie varie linéairement avec le logarithme de l'humidité du granulé (par rapport au granulé sec). Cet accord avec les travaux de THURN tend à prouver que les essais effectués au cours de ce travail ont été réalisés dans de bonnes conditions.
- Il montre, de plus, qu'il est possible de prévoir l'humidité résiduelle finale d'un granulé lorsque l'humidité absolue de l'air utilisé pour le séchage a été fixée.

Il suffit pour cela de procéder aux opérations suivantes :

1 - Faire deux prélèvements x_1 et x_2 de granulé (après 5 et 15 minutes de séchage, par exemple).

2 - Déterminer leurs humidités résiduelles h_1 et h_2 par rapport au poids de granulé sec.

3 - Mesurer l'humidité relative de l'air de sortie aux moments des deux prélèvements et calculer les humidités absolues H_1 et H_2.

4 - Tracer la droite humidité absolue de l'air en fonction de l'humidité du granulé (cf. figure n° 38).

5 - Tracer la parallèle à l'axe des abscisses au point correspondant à l'humidité absolue de l'air à l'entrée du séchoir (qui correspond, en théorie, à l'humidité absolue de l'air lorsque le séchage du granulé sera terminé).

6 - Abaisser la perpendiculaire à l'axe des abscisses et faire la lecture de l'humidité résiduelle finale du granulé h_3.

2.1.2.2 - Evolution des différents paramètres étudiés en fonction du temps

Cinq paramètres ont été suivis tout au long du séchage du granulé : l'humidité et la température du granulé, la température de l'air de sortie, la différence entre les températures de l'air d'entrée et de l'air de sortie et l'humidité relative de l'air de sortie. Les différentes courbes obtenues sont examinées dans cet ordre.

- *Humidité du granulé*

Les résultats, pour les quatre températures de séchage, sont représentés dans les tableaux XXV à XXVIII et schématisés, sous forme de courbes, dans la figure n° 39.

Toutes comportent deux parties principales :

- Une première partie dont la pente est assez prononcée. Cette partie correspond à la période de séchage à vitesse constante précédemment signalée.
- Une deuxième partie durant laquelle l'humidité du granulé se rapproche progressivement de l'humidité à l'équilibre précédemment définie. Pendant cette période, la vitesse d'évaporation de l'eau tend vers zéro. Il convient de noter :
  - . que l'humidité à l'équilibre dans l'ensemble est plus vite atteinte lorsque la température de séchage est élevée,
  - . que l'humidité à l'équilibre est d'autant plus faible que la température de séchage est plus grande. Voisine de 2,5 % à 40°C, elle est de l'ordre de 1 % à 60°C.

- *Température du granulé*

Les résultats sont reproduits dans les tableaux XXV à XXVIII et schématisés, sous forme de courbes, dans les figures n° 40 à 43.

FIG.n°39. Variation de l'humidité du granulé
en fonction du temps

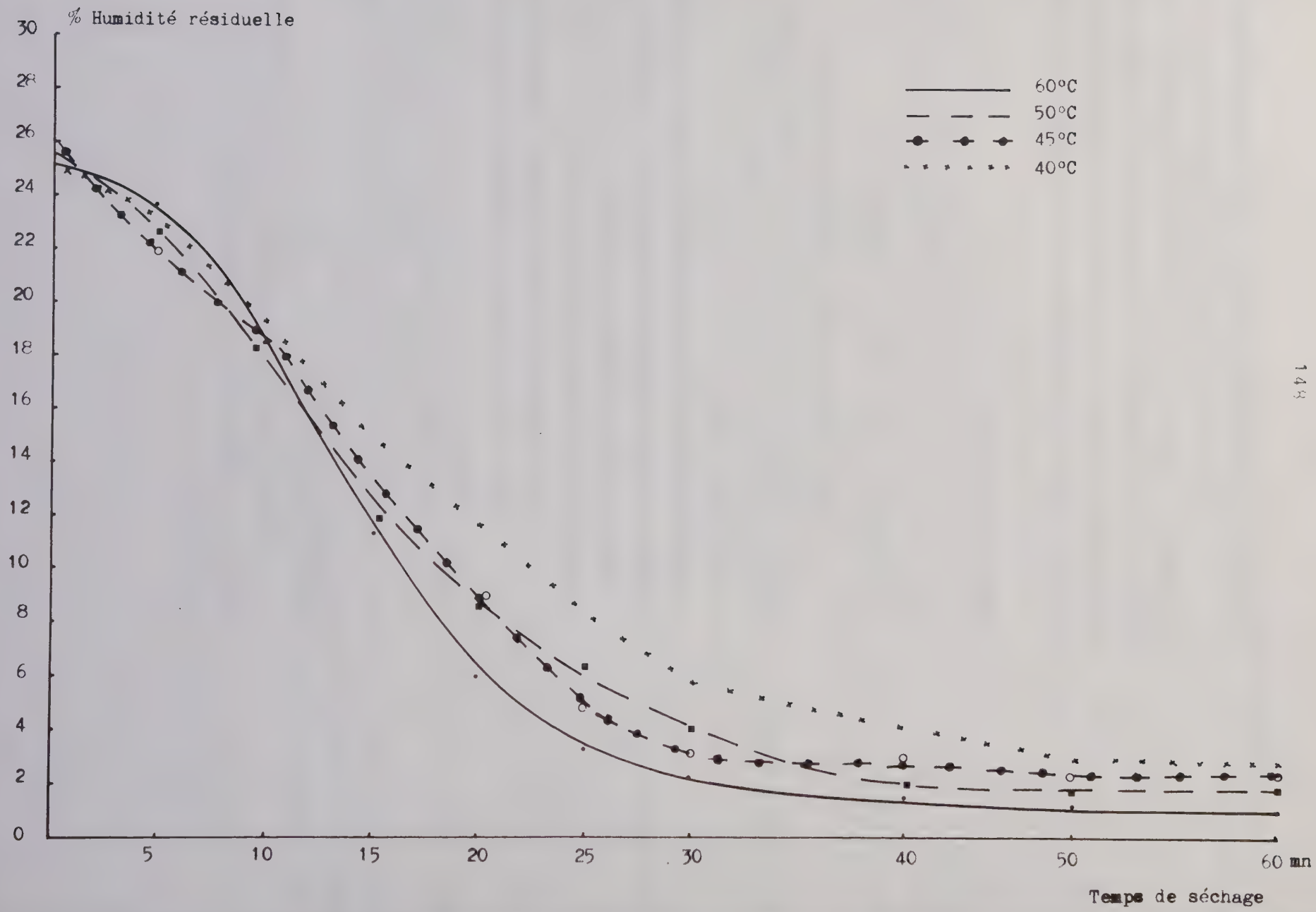


FIG.n°40. Température du granulé et de l'air de sortie en fonction du temps

Température de séchage : 40°C

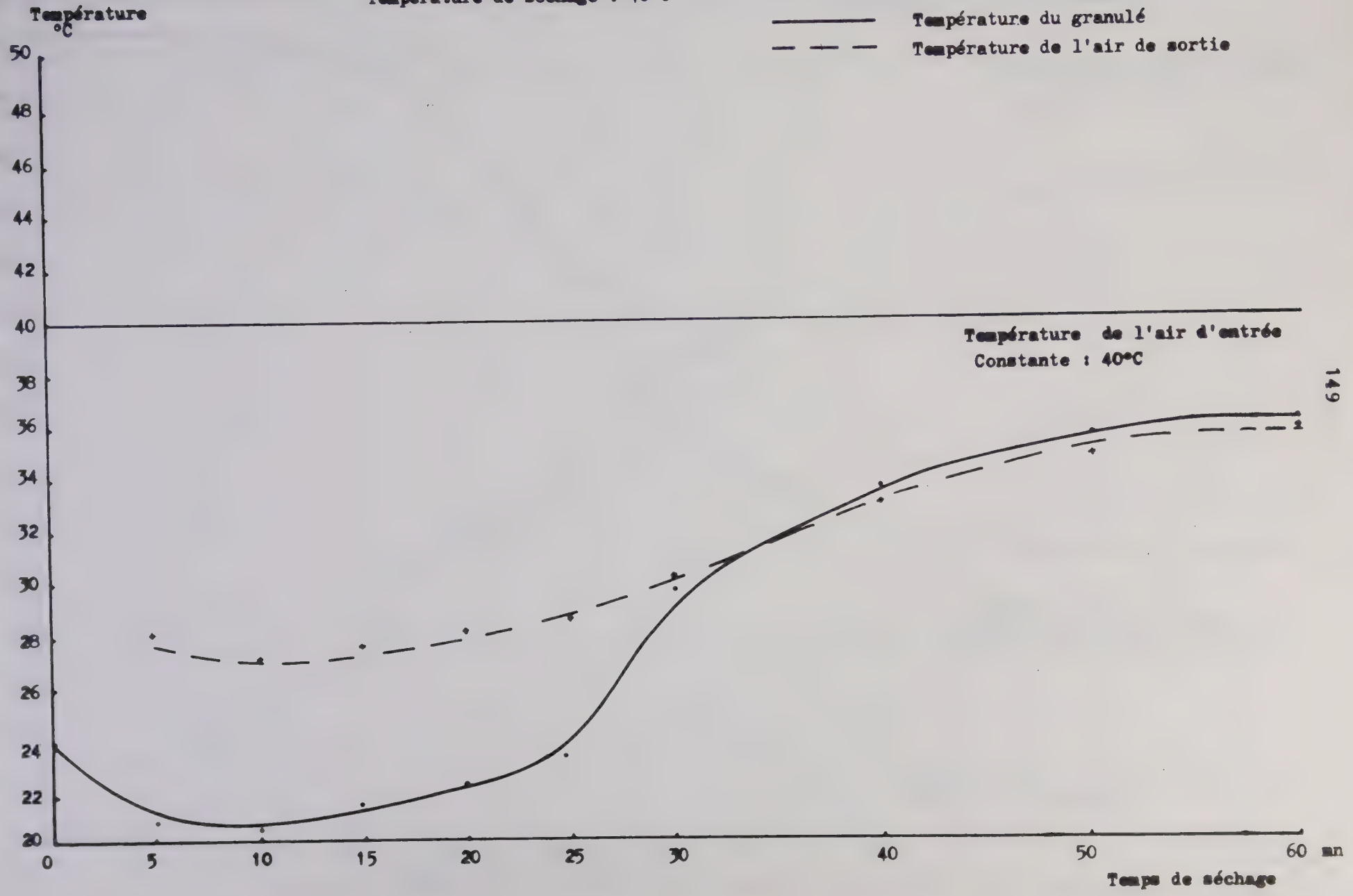


FIG.n°41. Température du granulé et de l'air de sortie en fonction du temps
Température de séchage : 45°C

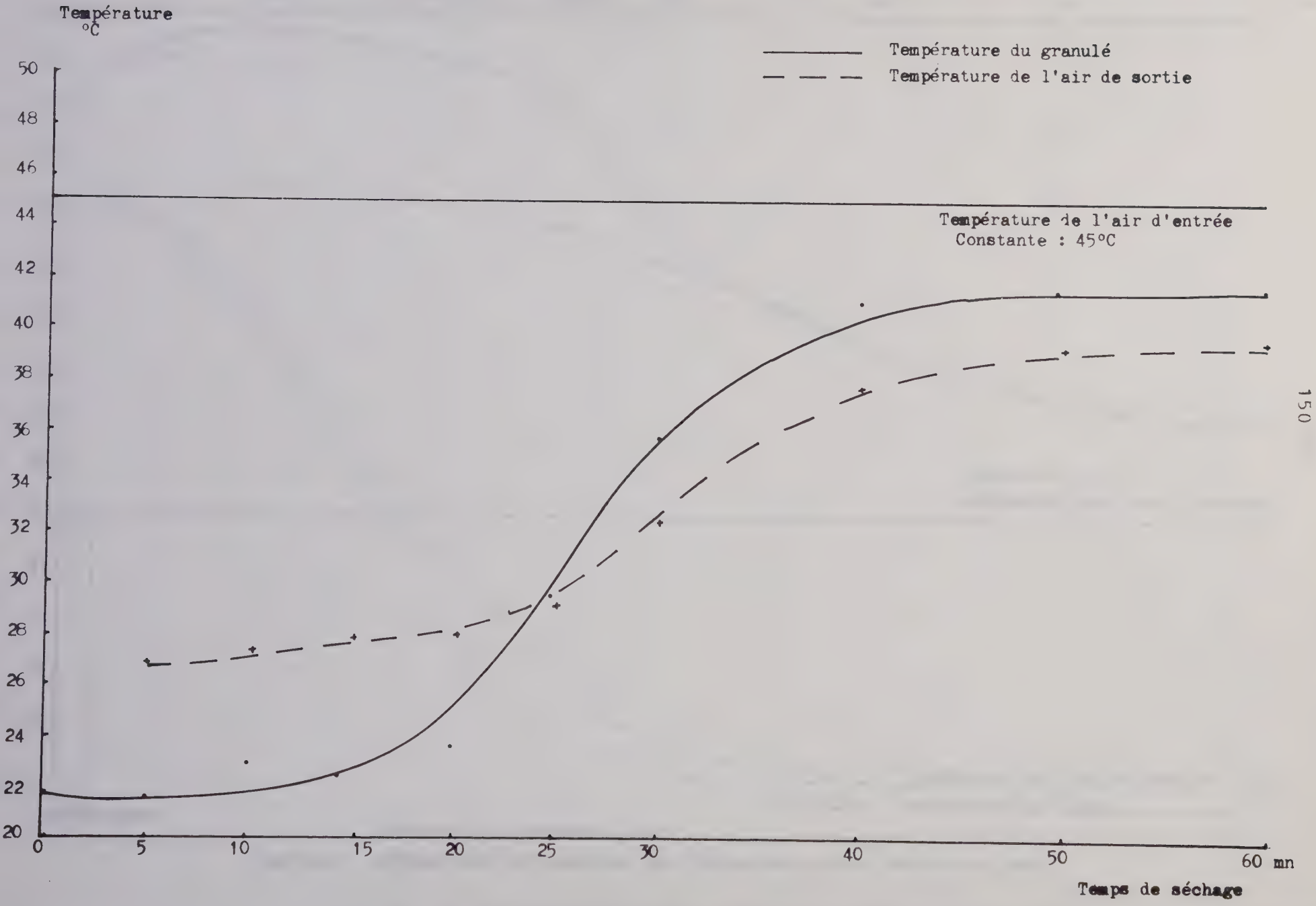
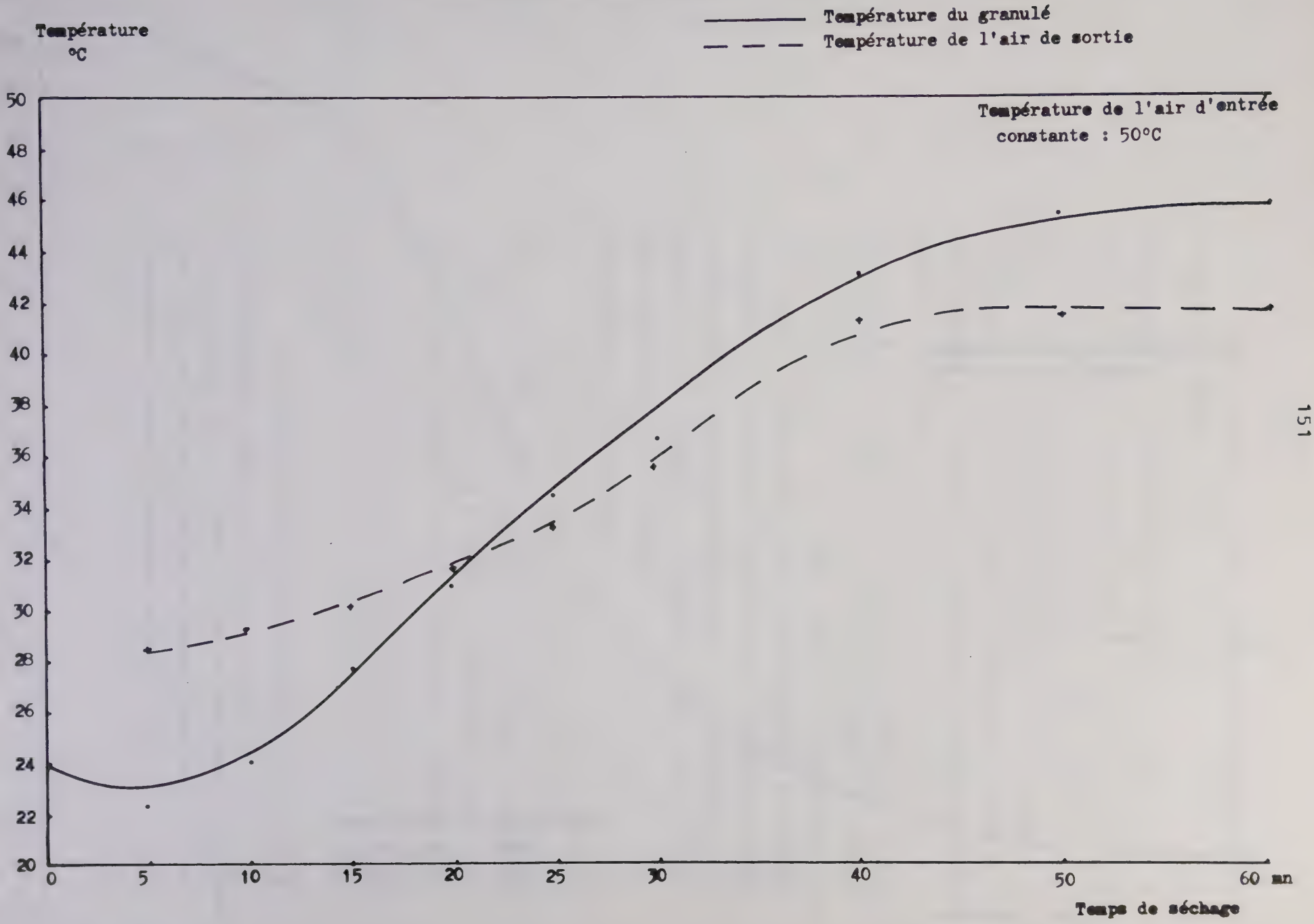


FIG.n°42. Température du granulé et de l'air de sortie en foction du temps

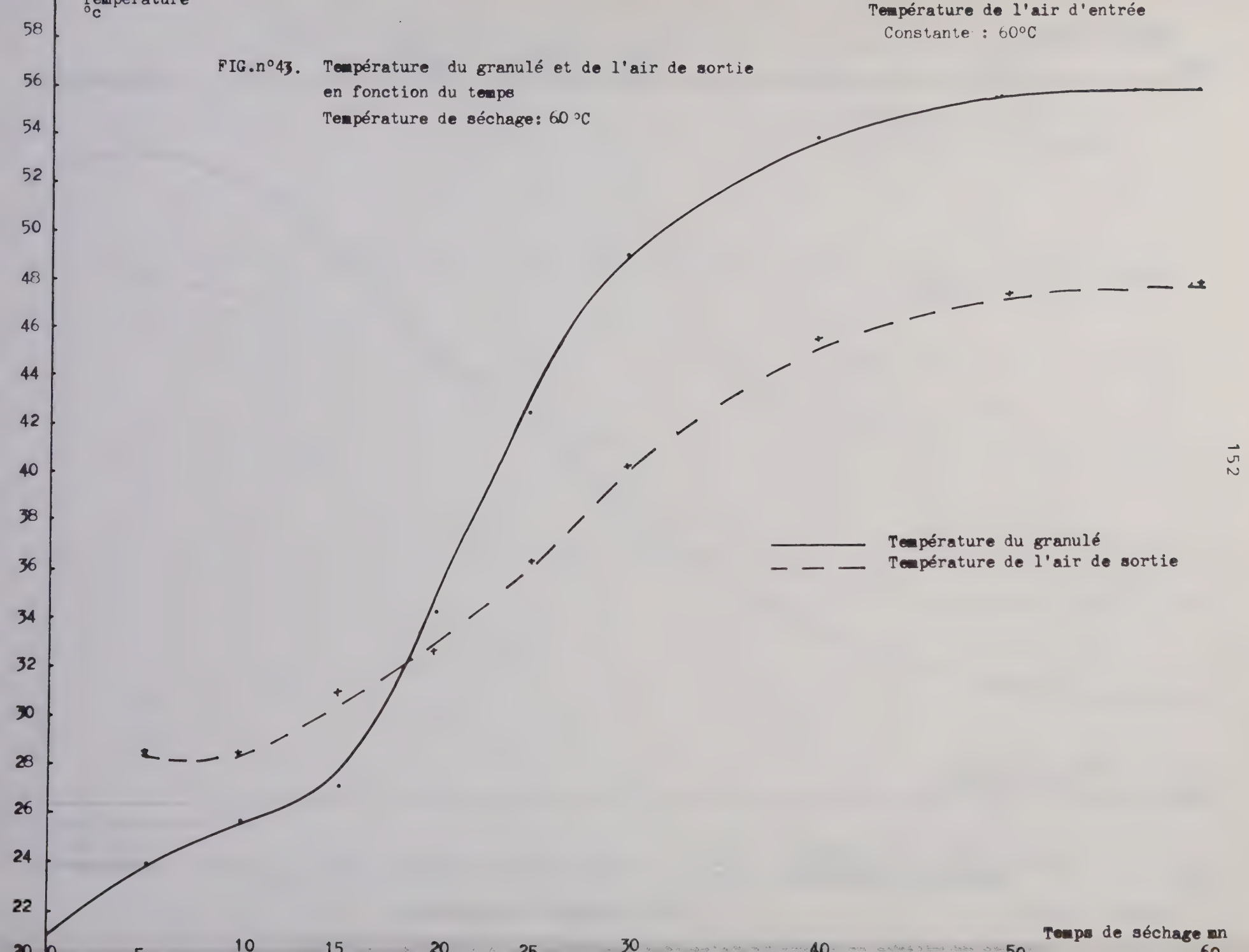
Température de séchage : 50°C



Température °C

Température de l'air d'entrée
Constante : 60°C

FIG.n°43. Température du granulé et de l'air de sortie en fonction du temps
Température de séchage: 60 °C



Les différentes courbes permettent de distinguer deux périodes principales :

1ère période - La température du granulé reste sensiblement stable (pour les basses températures de séchage, elle tend même d'abord à diminuer). Cette partie de la courbe correspond à la période pendant laquelle les calories apportées par l'air de séchage ne font que compenser sensiblement celles absorbées par l'évaporation de l'eau. Il convient de noter que la durée de cette période est d'autant plus longue que la température du séchage est plus faible.

2ème période - La température du granulé augmente plus ou moins rapidement puis atteint un plateau. Elle se stabilise alors à une certaine valeur. Cette stabilisation de la température apparaît lorsque l'humidité du granulé devient égale à l'humidité à l'équilibre. Il convient de signaler que la température finale du granulé est d'autant plus élevée que la température de l'air utilisé pour le séchage est plus grande, mais qu'elle est toujours inférieure à cette dernière.

- *Température de l'air de sortie*

Les résultats sont indiqués dans les tableaux XXV à XXVIII et schématisés, sous forme de courbes, dans les figures n° 40 à 43. Les courbes obtenues suivent la même évolution que celles de la température du granulé, représentées dans la même figure. Elles comportent, comme ces dernières, deux parties.

La température de l'air de sortie reste sensiblement stable pendant un certain temps puis elle augmente et présente un plateau.

Il convient de noter que la température correspondant à ce plateau est inférieure à celle du granulé et à celle de l'air d'entrée. Cette différence tient au fait que l'air d'entrée cède une partie de ses calories au granulé pour maintenir sa température et aussi à certaines pertes de charge.

FIG.n°44. Différence de température entre l'air d'entrée et de sortie en fonction du temps

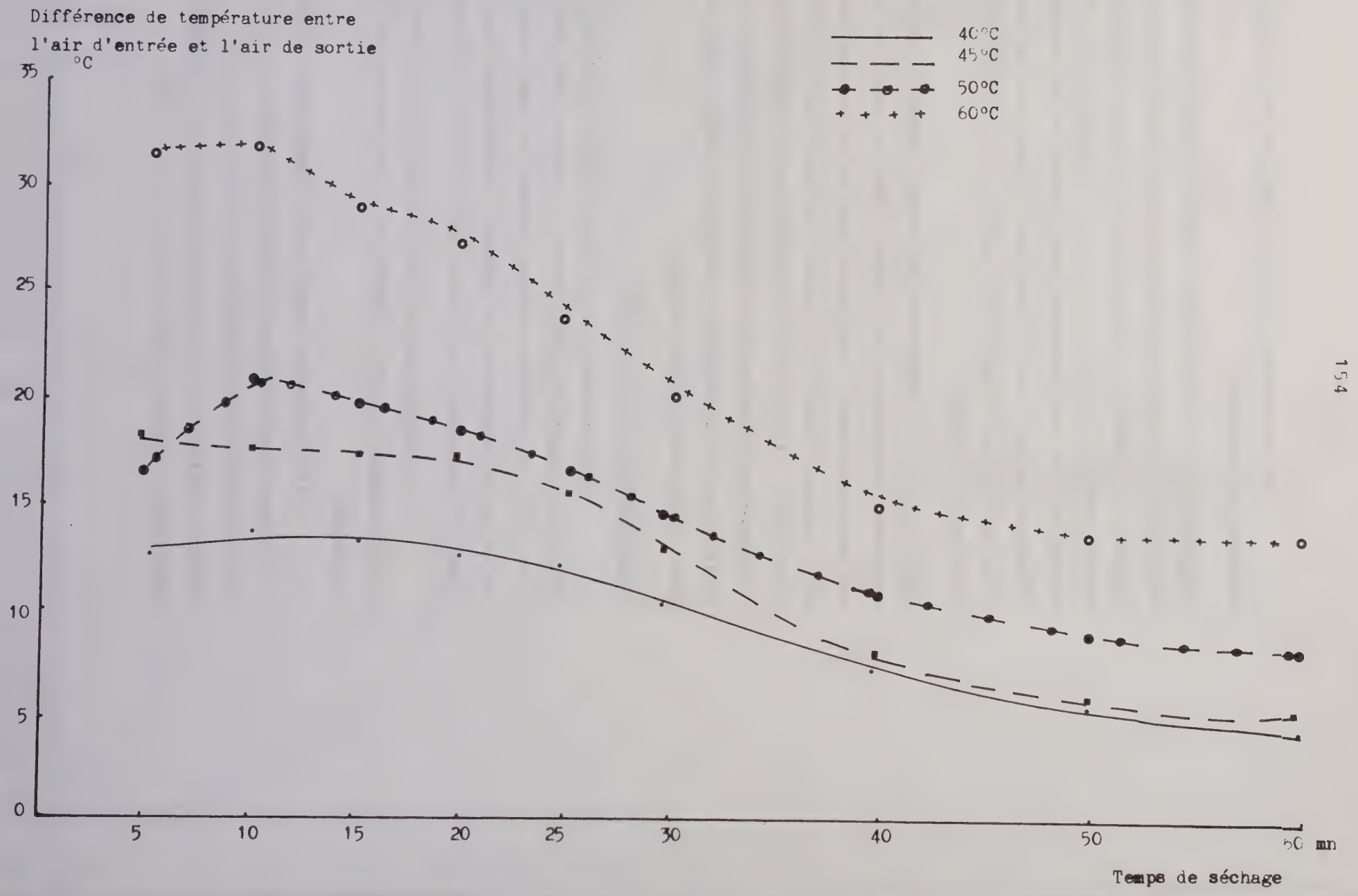


FIG.n°45. Humidité relative de l'air de sortie en fonction du temps

Température de séchage : 40°C

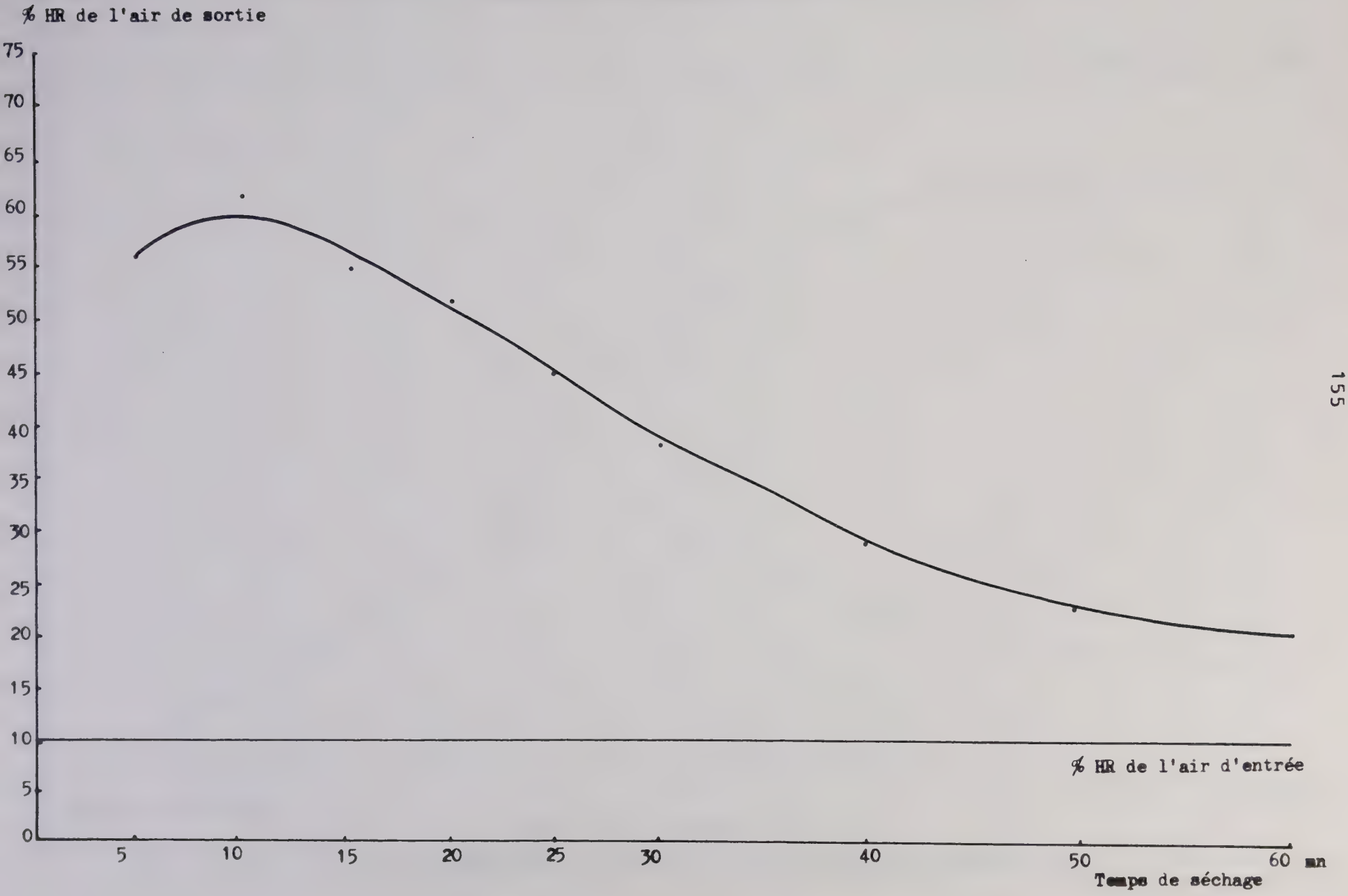


FIG.n°46. Humidité relative de l'air de sortie en fonction du temps

Température de séchage : 45°C

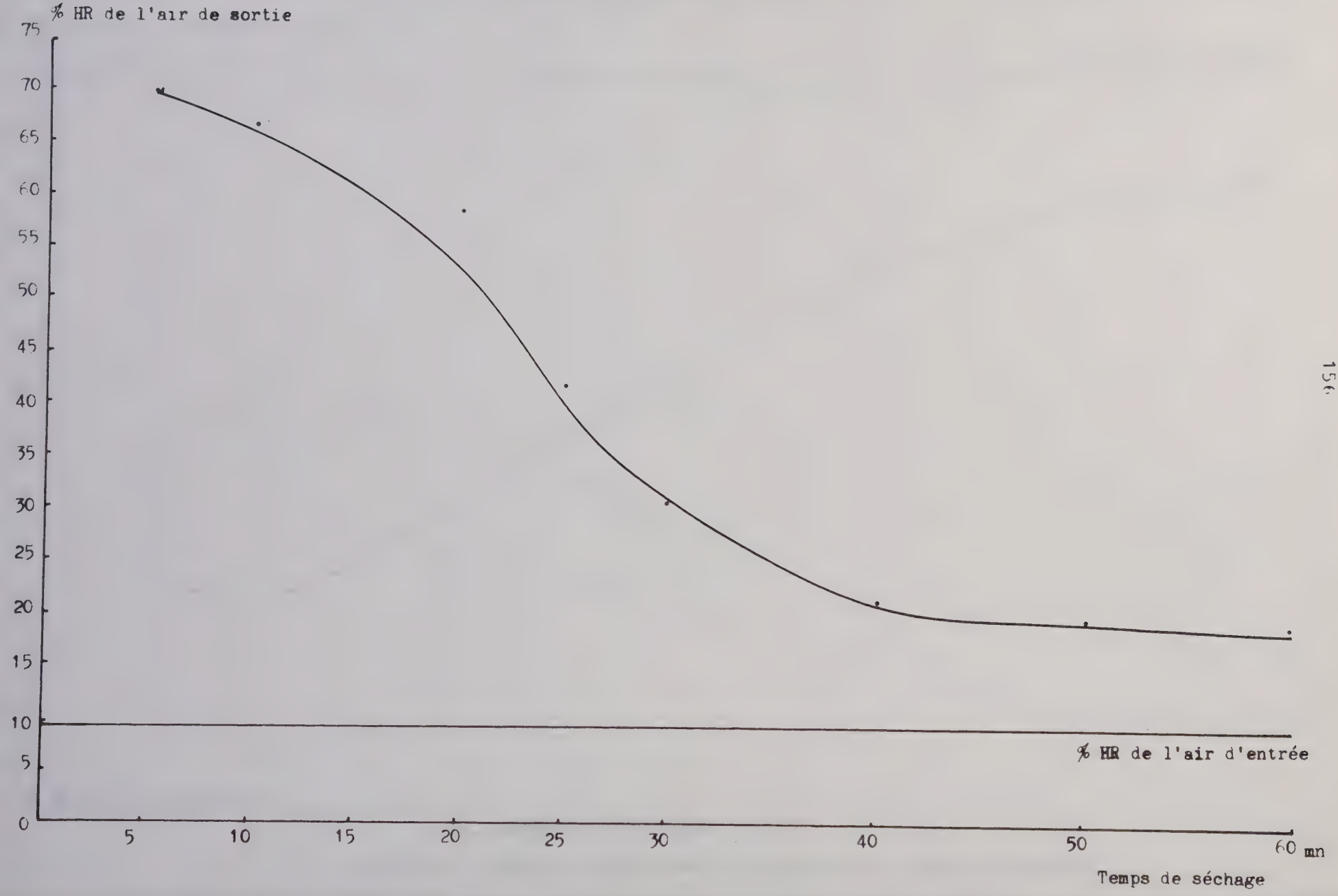


FIG.n°47. Humidité relative de l'air de sortie en fonction du temps

Température de séchage : 50°C

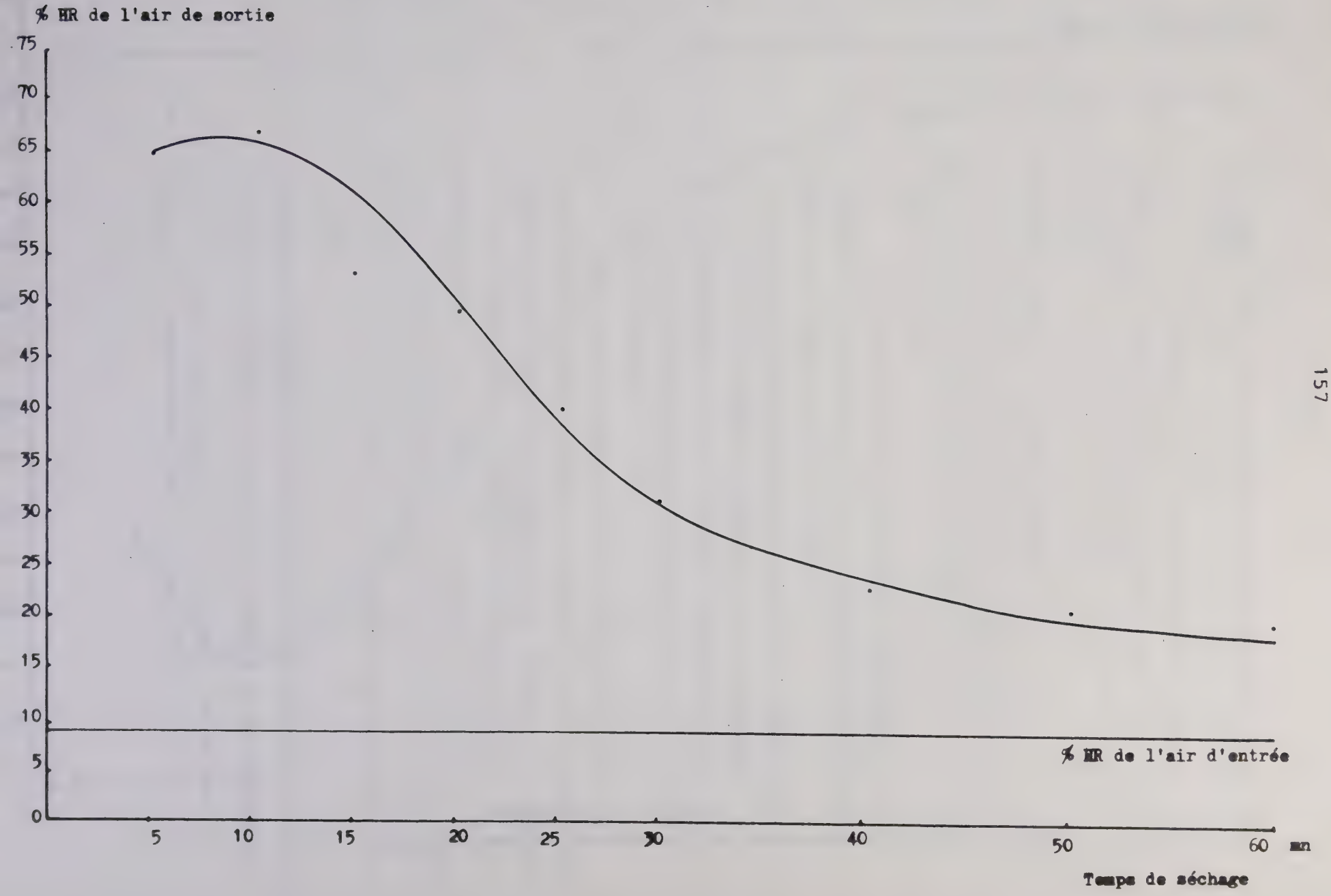
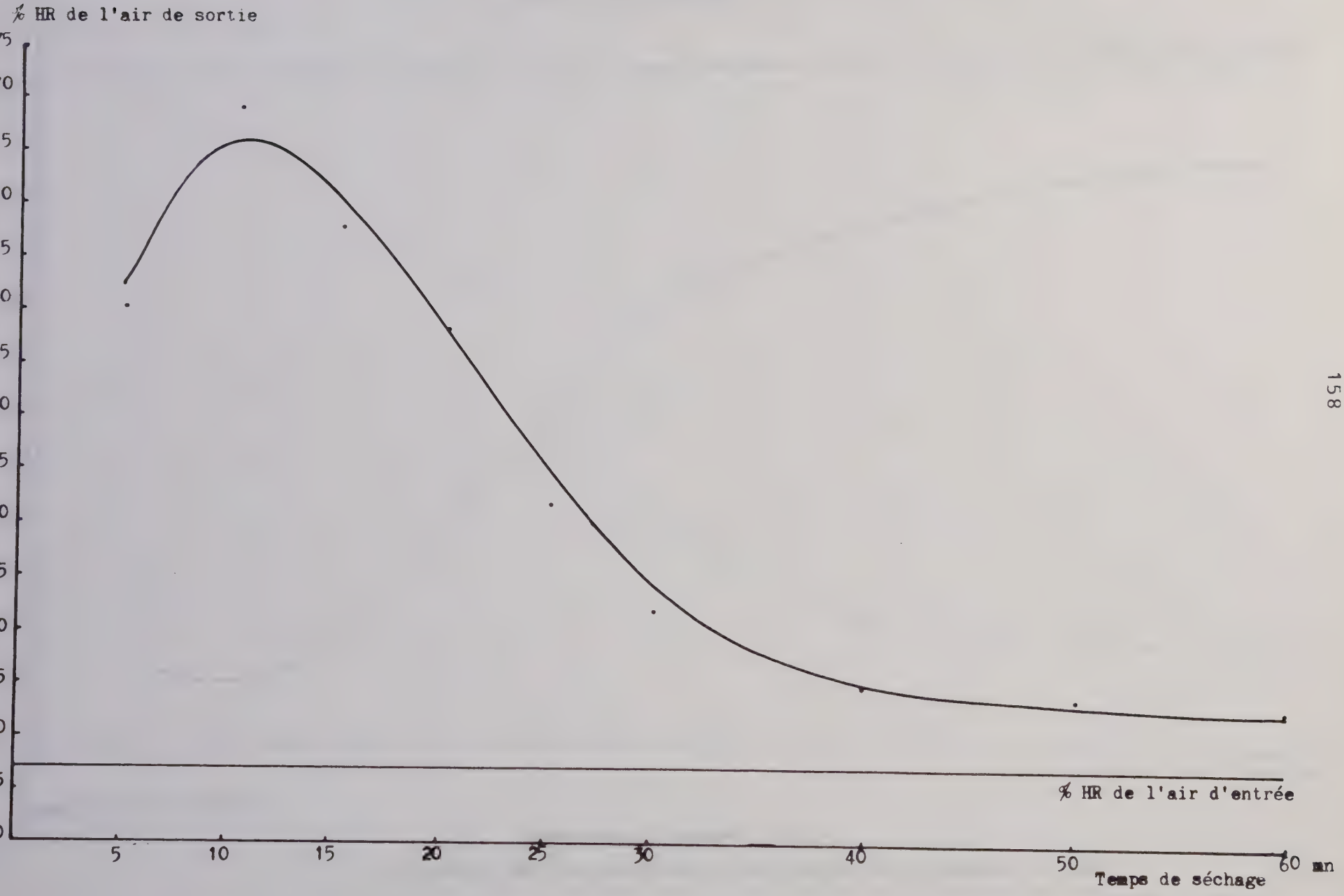


FIG.n°48. Humidité relative de l'air de sortie en fonction du temps
Température de séchage : 60°C



- *Différence entre les températures de l'air d'entrée et de l'air de sortie*

La température de l'air d'entrée étant constante, les courbes (cf. figure n° 44) sont strictement parallèles à celles représentant l'évolution de la température de sortie en fonction du temps.

- *Humidité relative de l'air de sortie*

Les valeurs trouvées sont indiquées dans les tableaux XXV à XXVIII et représentées, sous forme de courbes, dans les figures n° 45 à 48.

Les courbes suivent une évolution analogue à celle de l'humidité du granulé en fonction du temps. Elles comportent, comme elles, deux parties principales :

. Une partie de pente assez marquée. Elle correspond à la période de séchage du granulé à vitesse constante.
. Une partie au cours de laquelle l'humidité relative de l'air de sortie tend à se rapprocher lentement de celle de l'air d'entrée.

Il convient toutefois de noter que, dans toutes les expériences réalisées, l'humidité relative de l'air de sortie est toujours restée supérieure à celle de l'air d'entrée. Ce phénomène est certainement lié à l'abaissement précédemment signalé de la température de l'air, lors de son passage à l'intérieur du séchoir. Cet abaissement (lié notamment à la cession de calories au granulé) fait qu'à humidité absolue sensiblement égale, l'air de sortie possède une humidité relative plus importante que celle de l'air d'entrée.

2.1.2.3 - Evolution de l'humidité du granulé en fonction des autres paramètres

- *Evolution de l'humidité du granulé en fonction de sa température*

Les courbes obtenues pour les quatre températures de séchage sont représentées dans la figure n° 49.

Elles comportent deux parties :

Durant la première partie, le granulé reste à une température relativement constante alors que l'humidité résiduelle s'abaisse. Il y a équilibre entre l'évaporation qui crée un abaissement de température et l'apport de calories qui entraîne une élevation de la température.

Ensuite, pendant la deuxième partie, l'évaporation étant terminée, l'humidité reste constante, tandis que la température du granulé s'élève jusqu'à une certaine valeur qui dépend de la température du séchage.

- *Evolution de l'humidité du granulé en fonction de la température de l'air de sortie*

Les quatre courbes sont schématisées dans la figure n° 50

Initialement, l'humidité résiduelle du granulé diminue et la température de l'air de sortie, dont une partie de ses calories est utilisée pour l'évaporation de l'eau, reste sensiblement constante. Ensuite, le séchage étant pratiquement terminé, la température de l'air de sortie augmente et tend à se rapprocher de celle de l'air d'entrée.

- *Evolution de l'humidité du granulé en fonction de l'humidité relative de l'air de sortie*

Les courbes sont représentées dans la figure n° 51.

Elles comportent, elles aussi, deux parties. Dans un premier temps, le granulé perdant beaucoup d'eau, l'humidité relative de l'air de sortie est très élevée puis, dès que l'humidité du granulé a atteint une certaine limite (autour de 10 %), la vitesse d'évaporation décroissant, l'humidité relative de l'air de sortie

FIG.n°49. Humidité du granulé en fonction de sa température

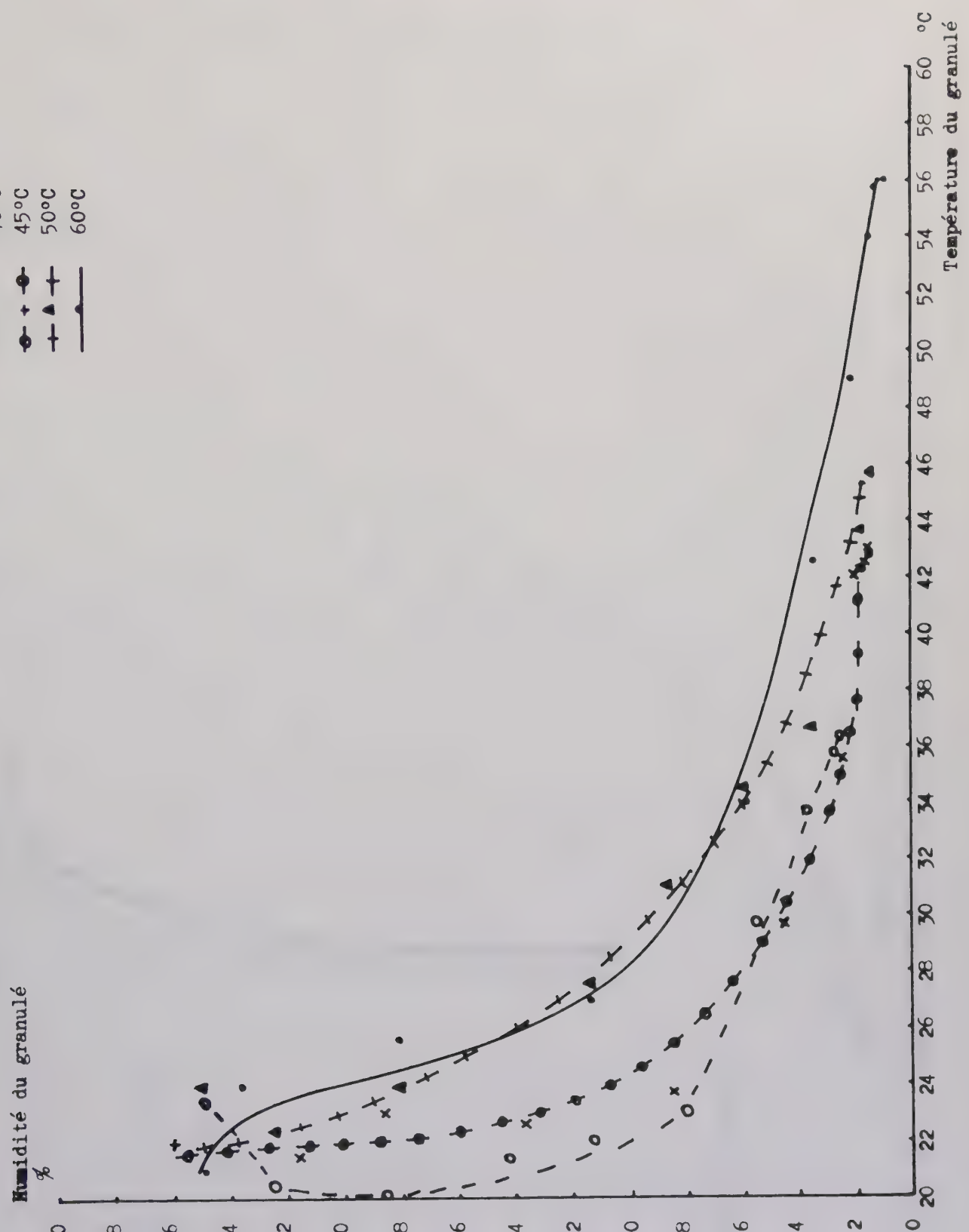


FIG.n°50. Humidité du granulé en fonction de la température de l'air de sortie

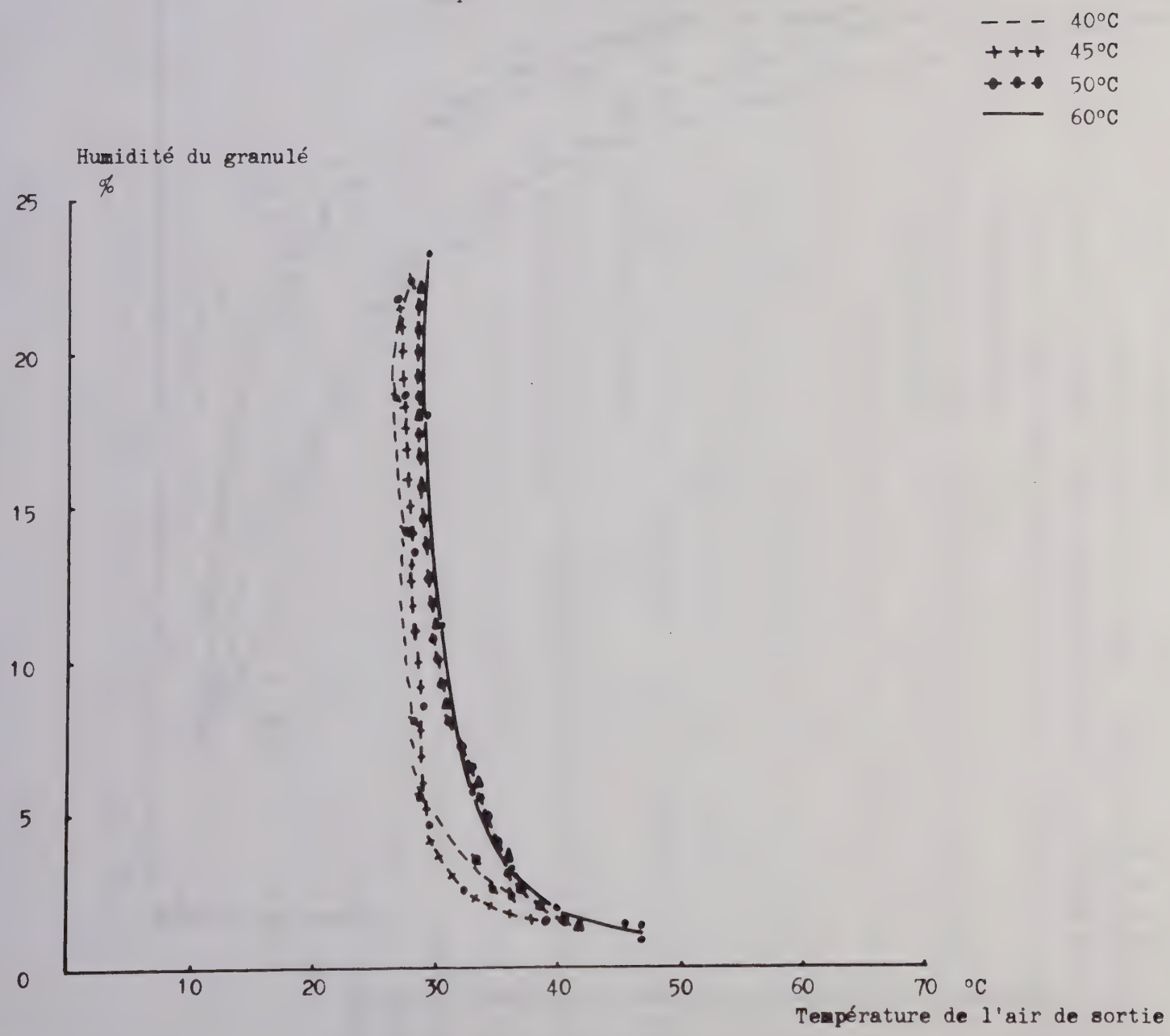
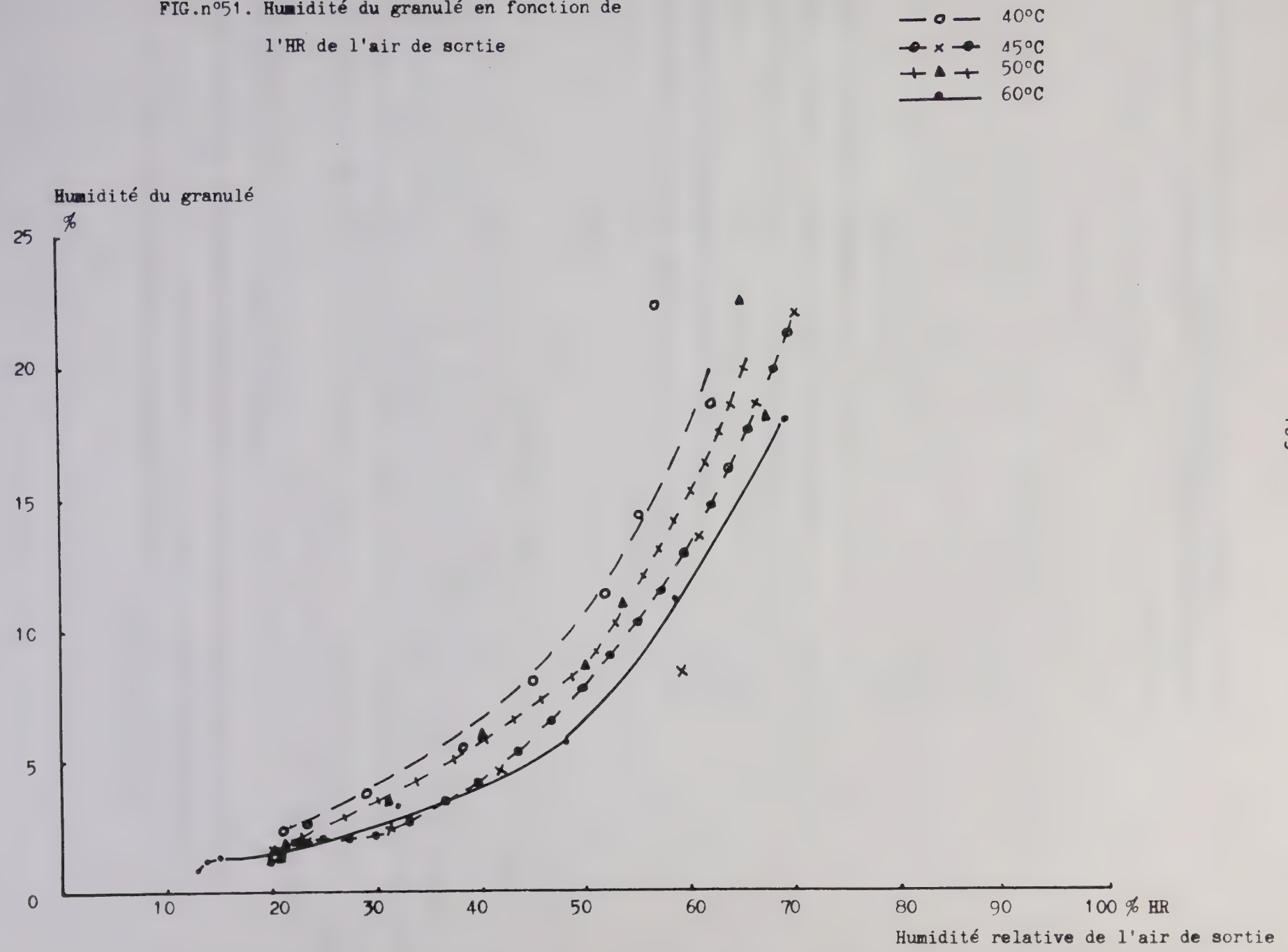


FIG.n°51. Humidité du granulé en fonction de l'HR de l'air de sortie



décroît rapidement pour se stabiliser à un minimum qui ne dépend que de l'humidité relative de l'air d'entrée et de la température de séchage.

L'ensemble des résultats précédents montre que trois paramètres peuvent, à priori, être utilisés pour suivre l'humidité d'un granulé contenu dans un séchoir à lit fluidisé. Ces trois paramètres sont la température du granulé, la température et l'humidité relative de l'air à la sortie du séchoir.

La mesure en continu de la température du granulé posant des problèmes techniques difficiles à résoudre, la première solution a été immédiatement écartée et, seule, la mesure des deux autres paramètres a été envisagée.

C'est au choix entre ces deux paramètres qu'est consacrée la suite de ce travail qui a été réalisée, comme nous allons le voir, à l'échelon industriel.

2.2 - ESSAIS INDUSTRIELS

Les essais réalisés à l'échelon industriel, comme il vient d'être dit, avaient pour but essentiel de faire un choix entre les deux paramètres susceptibles d'être utilisés pour suivre l'évolution du séchage d'un granulé. Il s'agissait de déterminer, entre l'humidité relative et la température de l'air de sortie, le paramètre le plus apte à donner les indications les plus précises sur l'évolution du séchage du granulé.

Les recherches effectuées comportent ainsi deux parties principales :

- Etude d'une méthode fondée sur la mesure de la température de l'air à la sortie du séchoir.
- Etude d'une méthode fondée sur la mesure de l'humidité relative de l'air à la sortie du séchoir.

2.2.1 - Méthode fondée sur la mesure de la température de l'air à la sortie du séchoir

2.2.1.1 - Partie expérimentale

- *Granulé utilisé*

Le granulé utilisé est, cette fois, un granulé fabriqué en production à l'échelon industriel.

La formule est la suivante :

pA	17,25 %
Acide borique	3,45 %
Lactose	17,25 %
Amidon de blé	59,31 %
Fécule de pomme de terre	2,20 %
Aérosil composé	0,34 %
Stéarate de magnésium	0,20 %
	100,00 %

Eau de mouillage = 28 % de la masse

- *Séchage*

Le séchage a été effectué, lors de ces essais, dans un appareil AEROMATIC de type industriel (type FKD 260) par charge de 56 kg. Temps total de séchage = 20 minutes.

Cet appareil comporte les mêmes éléments que l'appareil de laboratoire décrit page 129. Il en diffère toutefois par les éléments suivants :

- L'air, au lieu d'être capté dans la pièce, provient ici de l'extérieur. Il est ensuite conduit jusqu'à la base du séchoir grâce à un système de gaines.
- Le chauffage est assuré par des batteries d'eau surchauffée.
- La sortie est munie d'une sonde thermométrique permettant de mesurer la température de l'air.

Toutes les deux minutes, il a été procédé au relevé de la température de l'air de sortie. En outre, l'humidité résiduelle finale du granulé a été déterminée à l'aide de la balance ULTRAMAT dans les conditions définies précédemment.

Au total, 7 essais (désignés par les lettes A à G) ont été réalisés.

2.2.1.2 - Résultats

Les températures de l'air de sortie, relevées en fonction du temps pour les 7 essais, sont indiquées dans le tableau XXXIII et représentées sous forme de courbes dans la figure n° 52.

Il apparaît immédiatement que les résultats sont très différents de ceux obtenus avec l'appareil de laboratoire (voir les figures n° 40 - 41 - 42 - 43). La forme des courbes est plus ou moins irrégulière et ne permet pas de saisir la fin du séchage.

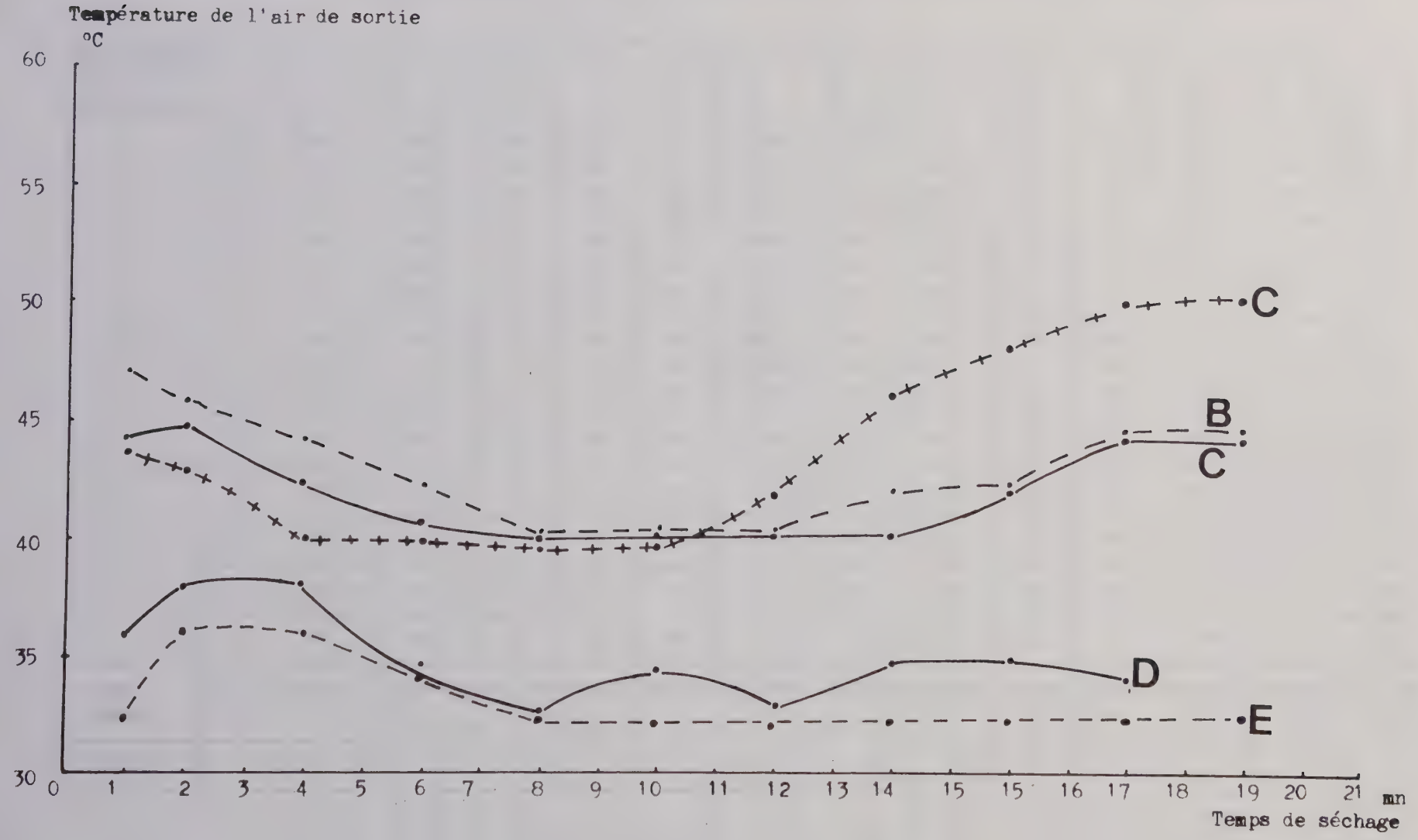
Signalons que les irrégularités enregistrées sont probablement dues à l'ouverture et à la fermeture d'électrovannes d'eau surchauffée qui, dans l'appareil industriel, assurent le chauffage de l'air de séchage.

Afin de pallier cet inconvénient, il semblait possible de changer de critère et d'utiliser, au lieu de la température de l'air de sortie, la différence entre les températures de l'air à l'entrée et de l'air à la sortie du séchoir. Des essais ont été tentés dans ce sens et certains résultats intéressants ont été obtenus. C'est ainsi que le tableau XXXIV montre qu'il existe une relation entre l'humidité résiduelle finale du granulé et la différence entre les températures air entrée - air sortie à la fin du séchage. L'humidité résiduelle du granulé est d'autant plus grande que la différence de température est plus élevée.

Essais	A		B		C		D		E		F		G	
Temps mn	t° entrée	t° sortie	t° entrée	t° sortie	t° entrée	t° sortie	t° entrée	t° sortie	t° entrée	t° sortie	t° entrée	t° sortie	t° entrée	t° sortie
1	70	44	68	47	75	44	78	36	70	32	72	46	68	32
2	64	44,5	72	46	64	43	80	38	76	36	74	46	76	36
4	58	42	61	44	56	40	70	38	70	36	62	44	70	36
6	62	40,5	64	42	56	40	60	34	60	34	60	42	58	33
8	60	40	56	40	60	40	64	32	64	32	60	42	66	32
10	58	40	60	40	62	40	62	34	62	32	64	41	60	32
12	60	40	62	40	58	42	62	32	60	32	58	41	65	32
14	61	40	60	40	60	46	62	34	64	32	62	41	60	32
16	58	42	60	42	60	48	58	34	56	32	56	41	65	32
18	62	44	64	44	60	50	64	32	66	32	63	42	60	32
20	56	44	58	44	60	50	56	34	56	32	56	42	56	32
Humidité résiduelle du granulé	9,6 %		8,1 %		6,1 %		11 %		12,4 %		8,1 %		12,4 %	

TABLEAU XXXIII - Températures de l'air de sortie et de l'air d'entrée pour les 7 essais réalisés.

FIG.n°52. Température de l'air de sortie en fonction du temps



Δt	% Humidité résiduelle
10°	6,1 %
12°	9,6 %
14°	8,1 %
22°	11 %
24°	12,4 %

TABLEAU XXXIV - Humidités résiduelles du granulé en fonction de la différence entre les températures de l'air d'entrée et de l'air de sortie.

Cette technique présente malheureusement plusieurs inconvénients importants :

- le premier est que les courbes conservent pour le moins leurs irréguralités,
- le second est que les résultats varient d'un appareil de séchage à l'autre.

Cette constatation rend la méthode difficilement applicable à l'échelon industriel. Elle entraîne, en effet, la nécessité d'un étalonnage particulier pour chaque séchoir.

2.2.1 - Méthode fondée sur la mesure de l'humidité relative de l'air à la sortie du séchoir

L'étude de cette méthode s'est déroulée en deux temps : il a d'abord été procédé aux essais expérimentaux, puis à une analyse statistique des résultats.

2.2.2.1 - Partie expérimentale

- *Granulés utilisés*

Deux granulés ont été utilisés, un granulé A et un granulé B.

. Formule du granulé A :

pA	1 %
Amidon de blé	48 %
Lactose	42 %
Lévilite	5 %
Talc	3,8 %
Stéarate de magnésium	0,2 %
	100,0 %

Eau de mouillage = 38 % de la masse

. Formule du granulé B :

pA	17,25 %
Acide borique	3,45 %
Lactose	17,25 %
Amidon de blé	59,31 %
Fécule de pomme de terre ..	2,20 %
Aérosil composé	0,34 %
Stéarate de magnésium	0,20 %
	100,00 %

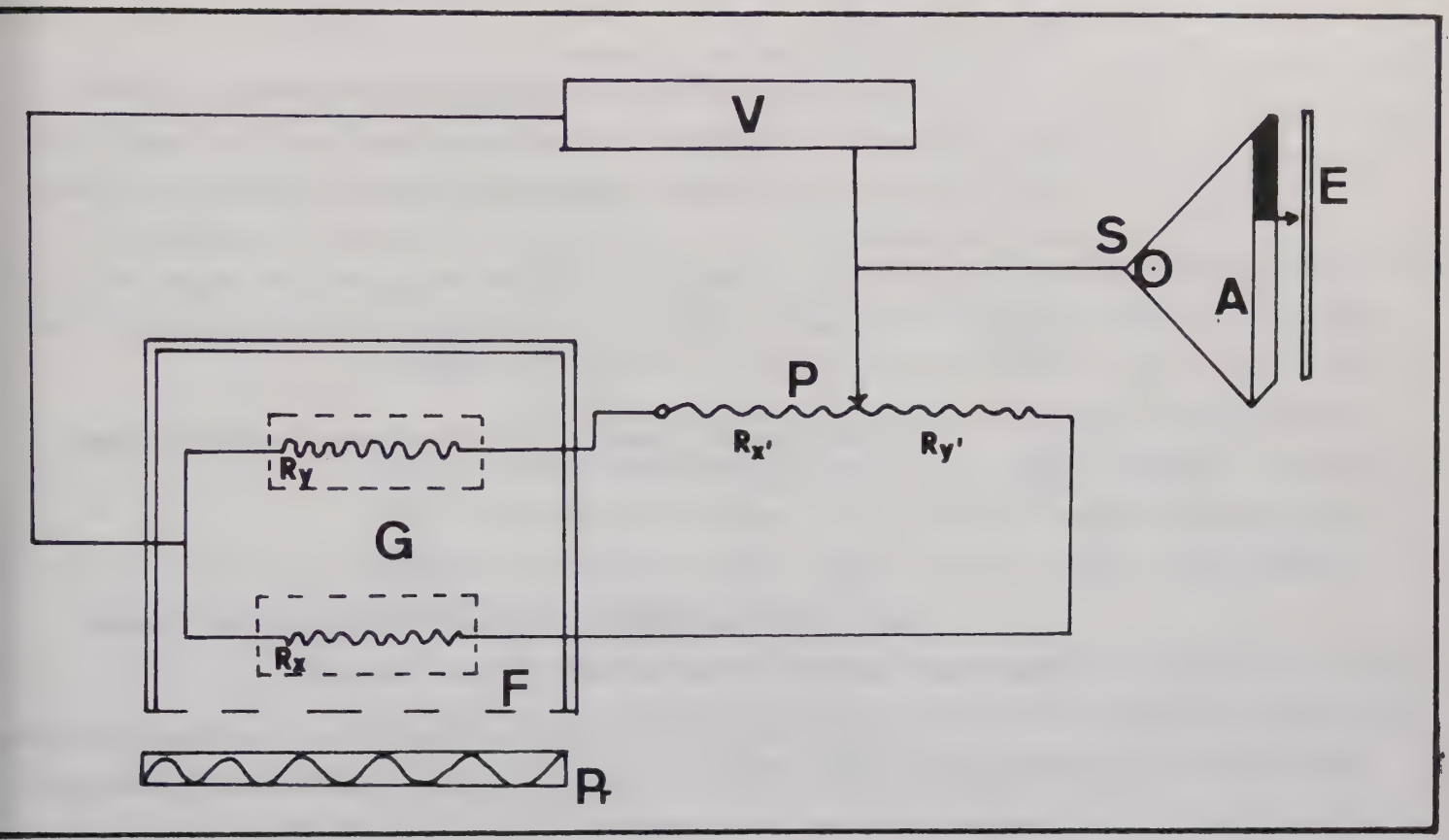
Eau de mouillage = 28 % de la masse

- *Séchage*

Le séchage a été effectué dans un appareil AEROMATIC industriel identique à celui décrit page 165 mais muni en plus d'un hygromètre enregistreur à résistivité du type SINA(°) dont le principe est rappelé ci-dessous.

Tout produit humide développe à sa surface une tension de vapeur proportionnelle à sa concentration en eau. Dans l'appareil SINA, cette tension de vapeur influence une résistance électrique hygroscopique (plaque imprégnée de chlorure de lithium) placée dans un capteur, lui-même incorporé dans un circuit électrique (pont de Wheatstone). Lorsque la pression partielle de vapeur d'eau croît, le chlorure de lithium absorbe des molécules d'eau

(°) Ets VIBROMETER 43, rue de Chateaudun - PARIS 9è



G: Elément de mesure
F: Filtre anti-poussières
P: Potentiomètre de précision
S: Servomoteur
V: Amplificateur
A: Bande d'indication

E: Echelle de lecture
Rx: Résistance de mesure
Rx': Résistance de pont
Ry: Résistance de comparaison
Ry': Résistance de pont
Pr: Echantillon

FIG.n°53. Schéma de l'appareil SINA

jusqu'au moment où la tension de vapeur de la solution de chlorure de lithium formée devient égale à celle du gaz qui l'entoure. Au contraire, lorsque la pression de vapeur décroît, la solution de chlorure de lithium perd des molécules d'eau jusqu'à l'atteinte d'un nouvel équilibre.

A chaque équilibre,correspond une résistance différente de la plaque. Un changement de résistance provoque un déséquilibre dans le pont de Wheatstone, déséquilibre qui est amplifié et transmis à un servo-moteur qui permet le déplacement d'une aiguille le long d'une échelle graduée en humidité relative. Une résistance étalon interchangeable dans le pont permet de régler la sensibilité à la valeur désirée (5 à 95 % HR - 2 à 20 % HR).

Le montage de l'appareil est représenté schématiquement dans la figure n° 53.

Les conditions opératoires ont été choisies en tenant compte des résultats obtenus lors de deux essais.

Le premier a consisté à déterminer, pour les deux granulés l'humidité résiduelle (limites inférieure et supérieure) permettant l'obtention d'une bonne compression. Dans le cas du granulé A, il a été montré que l'humidité résiduelle la plus favorable se situait entre 1,5 et 5 %. Dans le cas du granulé B, il a été montré qu'elle devait se situer entre 5 et 10 %.

Le deuxième essai préliminaire a consisté à déterminer, pour chacun des deux granulés, la courbe représentant l'humidité résiduelle du granulé en fonction de l'humidité relative de l'air de sortie. L'examen des deux courbes a montré qu'à priori, le séchage du granulé A, pour obtenir une humidité résiduelle comprise entre 1,5 et 5 %, devait être arrêté pour une humidité relative de l'air d sortie comprise entre 10 et 25 %, tandis que le séchage du granulé B pour obtenir une humidité résiduelle comprise entre 5 et 10 %, devai être arrêté pour une humidité relative de l'air à la sortie du séchoir comprise entre 25 et 35 %.

En fonction des résultats précédents, le séchage des deux granulés a été réalisé à 60°C (56 kg par cuve pour le granulé A - 46 kg par cuve pour le granulé B) en respectant les conditions suivantes.

Le granulé A a été séché d'une part, jusqu'à ce que l'humidité relative de l'air de sortie soit égale à 25 % et, d'autre part, jusqu'à ce qu'elle atteigne 10 %. Dans les deux cas, plusieurs séchages différents ont été réalisés.

Le granulé B, pour sa part, a été séché jusqu'à ce que l'humidité relative soit égale à 30 %. Comme pour le granulé A, plusieurs séchages portant sur des échantillons différents ont été effectués.

A la fin de tous les séchages, l'humidité résiduelle du granulé a été déterminée à l'aide de la balance ULTRAMAT. Les échantillons servant aux mesures ont été prélevés après égalisation du granulé, sur une grille de 6 mailles au cm, suivie d'un mélange de 10 minutes au mélangeur TURBULA(°).

Il a été procédé, enfin, à une analyse statistique des résultats obtenus afin de déterminer à quelle probabilité d'obtention d'un granulé répondant aux normes fixées correspondait chaque humidité relative étudiée.

Cette analyse statistique, pour chaque type d'essai effectué, (les deux séchages du granulé A et celui du granulé B) a consisté :

a) à vérifier que les résultats obtenus avaient bien une répartition gaussienne : cette vérification a été faite en utilisant la méthode de HENRY qui, rappelons-le, comprend les étapes suivantes :

   - classement des valeurs obtenues par ordre croissant
   - calcul de la moyenne $\bar{x}$ et de l'écart type σ

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + ... + x_n}{n}$$

$$\sigma = \sqrt{v} \text{ où } v \text{ est la variance égale à } \frac{\Sigma(x-\bar{x})^2}{n-1}$$

(°) Ets PROLABO 12, rue Pelée - PARIS 11è

- Calcul pour chaque valeur de l'écart réduit U

Les valeurs trouvées étant x_1, x_2, ... calcul de

$$U_1 = \frac{x_1 - \bar{x}}{\sigma}$$

$$U_2 = \frac{x_2 - \bar{x}}{\sigma}$$

- Détermination, à l'aide de tables, de la valeur de la probabilit cumulée correspondant à U_1, U_2, ...
- Tracé sur papier spécial de la courbe représentant les valeurs de x_1, x_2, x_n .... en fonction des niveaux de probabilités cumulés.

Dans le cas d'une répartition gaussienne, la courbe obtenue est une droite.

Cette vérification de l'appartenance à une population gaussienne des échantillons prélevés permet d'appliquer la suite des calculs statistiques envisagés.

b) à chercher la proportion de la distribution se situant à l'intérieur des normes fixées à l'avance.

Cette proportion a été déterminée en effectuant les opérations suivantes :

- Calcul de la moyenne $\bar{x}$

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \ldots + x_n}{n}$$

où n = nombre d'échantillons

- Calcul de la variance

$$v = \frac{\Sigma (x-\bar{x})^2}{n-1}$$

- Calcul de l'écart type

$$\sigma = \sqrt{v}$$

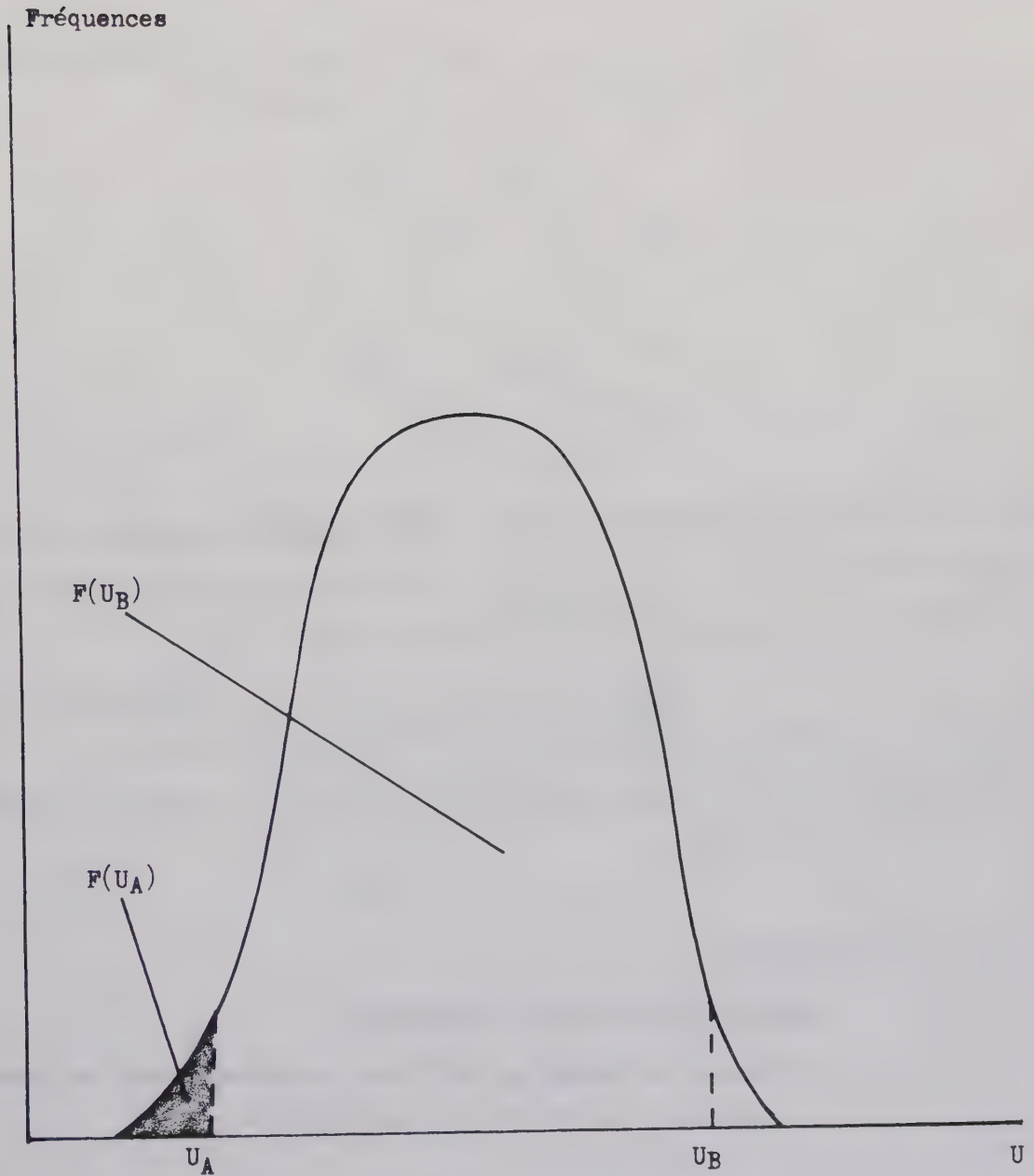


FIG.n°54. Courbe d'une distribution normale

- Calcul des écarts réduits U_A et U_B pour chacune des limites d'humidité admises (limite inférieure x_A et limite supérieure x_B)

$$U_A = \frac{x_A - \bar{x}}{\sigma}$$

$$U_B = \frac{x_B - \bar{x}}{\sigma}$$

- Calcul ou recherche dans des tables des fréquences cumulées de $-\infty$ à U_A et de $-\infty$ à U_B (cf. figure n° 54)

$$f(U_A) = \int_{-\infty}^{U_A} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-U_A^2}{2}} \cdot d_U$$

$$f(U_B) = \int_{-\infty}^{U_B} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-U_B^2}{2}} \cdot d_U$$

- Calcul du pourcentage C % des valeurs comprises entre x_A et x_B.

Le pourcentage A % de valeurs inférieures à x_A est obtenu en multipliant par 100 la valeur de f (U_A).

Le pourcentage B % de valeurs inférieures à x_B est de même obtenu en multipliant par 100 la valeur $f(U_B)$.

Pour obtenir C %, il suffit de faire la différence entre B % et A % :

$$C\ \% = B\ \% - A\ \%$$

2.2.2.2 - Résultats

- *Essais effectués sur le granulé A*

a) Essais effectués en arrêtant le séchage pour une humidité relative de l'air de sortie égale à 25 %.

. Les humidités résiduelles obtenues sont inscrites dans le tableau XXXV.

Essais	Humidité résiduelle
1	2,1 %
2	2,5 %
3	3 %
4	3,3 %
5	3,8 %
6	3,9 %
7	4,2 %
8	4,5 %
9	4,8 %
10	5,2 %
11	5,5 %
12	6 %

TABLEAU XXXV - Humidités résiduelles obtenues avec le granulé A en arrêtant le séchage pour une humidité relative de l'air de sortie égale à 25 %.

. Les paramètres qui ont été déterminés pour tracer la courbe de HENRY sont indiqués dans les tableaux XXXVI (moyenne et écart type) et XXXVII (niveaux de probabilité pour chaque valeur trouvée).

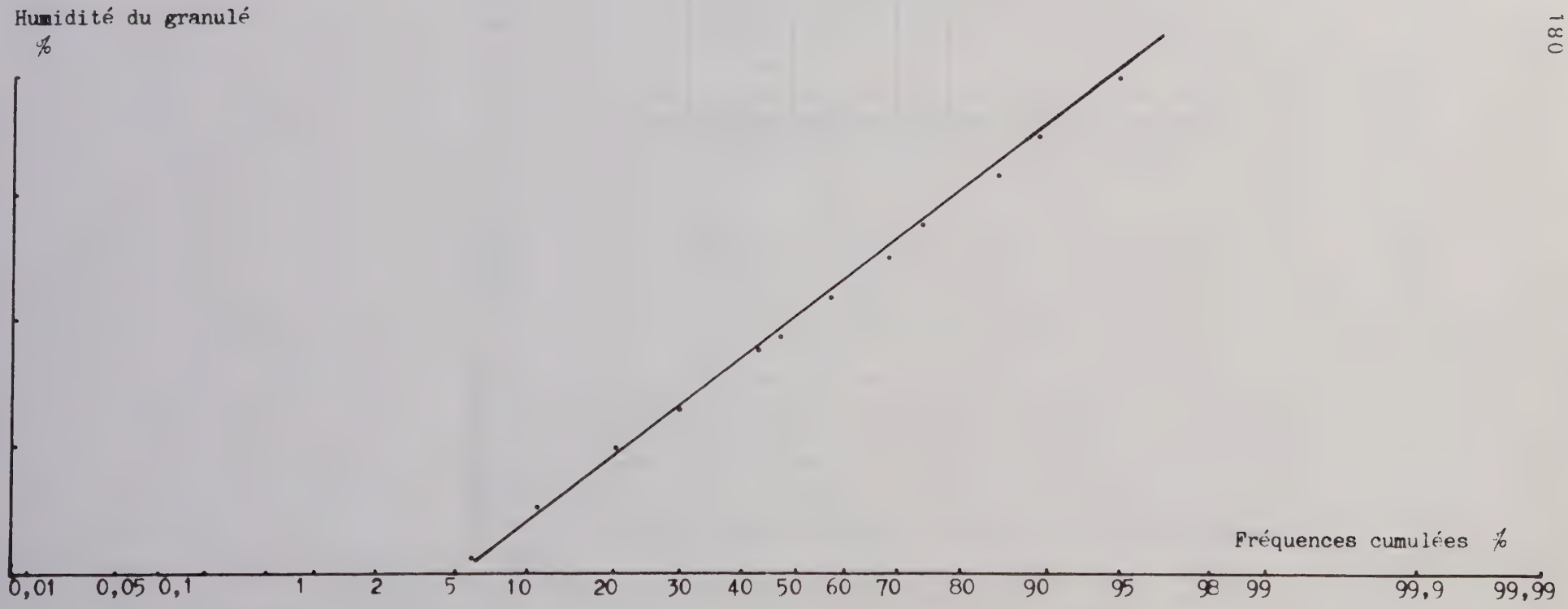
x	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
2,1	1,9	3,61
2,5	1,5	2,25
3	1	1
3,3	0,7	0,49
3,8	0,2	0,04
3,9	0,1	0,01
4,2	0,2	0,04
4,5	0,5	0,25
4,8	0,8	0,64
5,2	1,2	1,44
5,5	1,5	2,25
6	2	4
$\Sigma x = 48,8$ $N = 12$ $\bar{x} \neq 4$		$\Sigma(x-\bar{x})^2 = 16,02$ $V = 1,45 \longrightarrow \sigma = 1,2$

TABLEAU XXXVI - Moyenne ($\bar{x}$) et écart-type (σ) (granulé A - arrêt à 25 % HR)

x	u	%
2,1	$-\frac{1,9}{1,2} = -1,58$	5,7 %
2,5	$-\frac{1,5}{1,2} = -1,25$	10,5 %
3	$-\frac{1}{1,2} = -0,833$	20,3 %
3,3	$-\frac{0,7}{1,2} = -0,583$	28,1 %
3,8	$-\frac{0,2}{1,2} = -0,166$	43,2 %
3,9	$-\frac{0,1}{1,2} = -0,083$	46,8 %
4,2	$+\frac{0,2}{1,2} = +0,166$	56,7 %
4,5	$+\frac{0,5}{1,2} = +0,416$	66,2 %
4,8	$+\frac{0,8}{1,2} = +0,666$	74,8 %
5,2	$+\frac{1,2}{1,2} = +1,00$	84,1 %
5,5	$+\frac{1,5}{1,2} = +1,25$	89,4 %
6	$+\frac{2}{1,2} = +1,66$	95,1 %

TABLEAU XXXVII - Niveaux de probabilité (granulé A - arrêt à 25 % HR)

FIG.n°55. Droite de HENRY- Granulé A (Arrêt à 25 %HR)



La courbe obtenue est représentée dans la figure n° 55 et il s'agit effectivement d'une droite. Ce résultat montre que la répartition des humidités trouvées au cours de ces essais est bien du type gaussien.

. Les paramètres calculés pour obtenir la proportion de distribution comprise dans les normes fixées pour l'humidité du granulé A (1,5 % à 5 %) sont les suivants :

- Humidités trouvées

%		
2,1	- 4,2	Moyenne $\bar{x}$ = 4 %
2,5	- 4,5	Ecart-type = 1,2
3	- 4,8	Dispersion = 3,9
3,3	- 5,2	
3,8	- 5,5	
3,9	- 6	

- Fréquences cumulées des valeurs inférieures à 1,5 %

$$U_1 = \frac{1,5 - 4}{1,2} = - 2,08 \Rightarrow f_{(U)} \# 0,0188$$

$$\Rightarrow A\ \% \# 1,9\ \%$$

- Fréquences cumulées des valeurs inférieures à 5 %

$$U_2 = \frac{5 - 4}{1,2} = + 0,83 \Rightarrow f_{(U)} \# 0,7967$$

$$\Rightarrow B\ \% \# 79,7\ \%$$

- Proportion de distribution dans les normes

$$C\% = B\% - A\% = 79,7\ \% - 1,9\ \% = 77,8\ \%$$

b) Essais effectués en arrêtant le séchage pour une humidité relative de l'air de sortie égale à 10 %.

. Les humidités résiduelles obtenues sont inscrites dans le tableau XXXVIII.

Essais	Humidité résiduelle
1	1,5 %
2	1,7 %
3	1,8 %
4	1,5 %
5	1,7 %
6	1,9 %
7	2,1 %
8	2,3 %
9	2,7 %
10	2,9 %

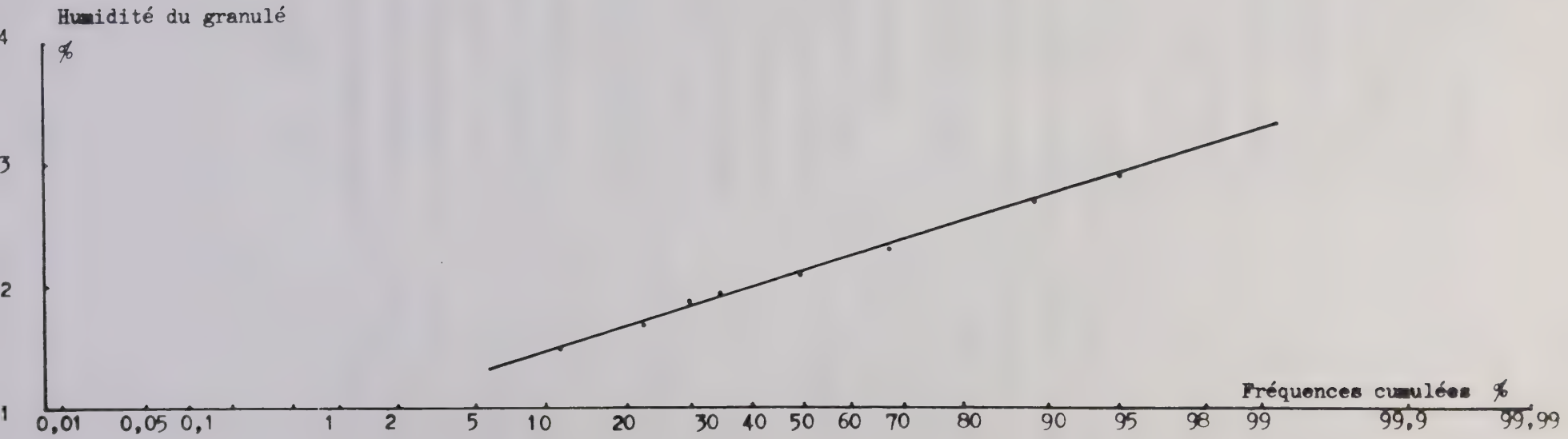
TABLEAU XXXVIII - Humidités résiduelles obtenues avec le granulé A en arrêtant le séchage pour une humidité relative de l'air de sortie égale à 10 %.

. Les paramètres qui ont été déterminés pour tracer la courbe de HENRY sont indiqués dans les tableaux XXXIX (moyenne et écart-type) et XL (niveau de probabilité pour chaque valeur trouvée).

x	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
1,5	0,6	0,36
1,7	0,4	0,16
1,8	0,3	0,09
1,9	0,2	0,04
2,1	0	0
2,3	0,2	0,04
2,7	0,6	0,36
2,9	0,8	0,64
$\Sigma x = 16,9$ $N = 8$ $\bar{x} = 2,1$		$\Sigma(x-\bar{x})^2 = 1,69$ $V = 0,24 \rightarrow \sigma = 0,49$

TABLEAU XXXIX - Moyenne ($\bar{x}$) et écart-type (σ)
(granulé A - arrêt à 10 % HR)

FIG.n°56. Droite de HENRY-Granulé A (Arrêt à 10 %HR)



x	U	%
1,5	$-\frac{0,6}{0,49} = -1,22$	11,1 %
1,7	$-\frac{0,4}{0,49} = -0,82$	20,6 %
1,8	$-\frac{0,3}{0,49} = -0,61$	27,1 %
1,9	$-\frac{0,2}{0,49} = -0,41$	34,1 %
2,1	$-\frac{0}{0,49} = 0$	50 %
2,3	$+\frac{0,2}{0,49} = +0,41$	65,9 %
2,7	$+\frac{0,6}{0,49} = +1,22$	88,8 %
2,9	$+\frac{0,8}{0,49} = +1,63$	94,8 %

TABLEAU XL - Niveaux de probabilité (granulé A - arrêt à 10 % HR)

La courbe obtenue est représentée dans la figure n° 56 et il s'agit d'une droite. Ce résultat montre que la répartition des humidités trouvées au cours de ces essais est bien du type gaussien.

. Les paramètres calculés pour obtenir la proportion de distribution comprise dans les normes fixées pour l'humidité du granulé A (1,5 % à 5 %) sont les suivants :

- Humidités trouvées

%	
1,5 - 1,9	Moyenne $\bar{x}$ = 2,01 %
1,5 - 2,1	Ecart-type = 0,485
1,7 - 2,3	Dispersion = 1,4
1,7 - 2,7	
1,8 - 2,9	

- Fréquences cumulées des valeurs inférieures à 1,5 %

$$U_1 = \frac{1,5 - 2}{0,485} = -1,03 \Rightarrow f_{(U)} \# 0,1515$$

$$\Rightarrow A\ \% \# 15,15$$

- Fréquences cumulées des valeurs inférieures à 5 %

$$U_2 = \frac{5 - 2}{0,485} = + 6,18 \Rightarrow f_{(U)} \# 0,999$$

$$\Rightarrow B\ \% \ \# 99,9\ \%$$

- Proportion de distribution dans les normes

$$C\% = B\% - A\% = 99,9\ \% - 15,2\ \% = 84,2\ \%$$

La comparaison des valeurs trouvées (84,2 % pour un arrêt à 10 % d'HR et 77,8 % pour 25 % d'HR) montre que l'humidité la plus favorable est 10 %. Ce résultat est d'autant plus intéressant qu'au simple examen des humidités trouvées, un arrêt à 25 % d'HR, de même qu'un arrêt à 10 %, paraissait donner un nombre favorable de résultats compris dans les normes, avec toutefois un léger avantage pour 10 %. En effet, pour cette humidité relative de l'air de sortie, la dispersion des humidités résiduelles du granulé est moins grande que dans le cas de l'arrêt à 25 % d'HR.

- *Essais effectués sur le granulé B*

. Les humidités résiduelles obtenues pour les différents essais réalisés sont inscrites dans le tableau XLI.

. Les paramètres qui ont été déterminés pour tracer la courbe de HENRY sont indiqués dans les tableaux XLII (moyenne et écart-type) et XLIII (niveaux de probabilité pour chaque valeur trouvée).

La courbe obtenue est représentée dans la figure n° 57 et il s'agit d'une droite. Ce résultat montre que la répartition des humidités trouvées au cours de ces essais est bien du type gaussien.

Essais	Humidité résiduelle
1	5,45 %
2	8,15 %
3	8,30 %
4	9,35 %
5	9,70 %
6	9,70 %
7	6 %
8	5,70 %
9	7,70 %
10	9,30 %
11	9,30 %
12	6,30 %
13	10 %
14	10,70 %
15	9,30 %
16	13,50 %
17	9,30 %

TABLEAU XLI - Humidités résiduelles obtenues avec le granulé B en arrêtant le séchage pour une humidité relative égale à 30 %.

x	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
5,45	3,05	9,30
5,70	2,80	7,84
6	2,50	6,25
6,30	2,20	4,84
7,70	0,80	0,64
8,15	0,35	1,22
8,30	0,20	0,04
8,90	0,40	0,16
9,30	0,80	0,64
9,35	0,85	0,72
9,70	1,20	1,44
10	1,50	2,25
10,70	2,20	4,84
13,50	5	25
$\Sigma x = 119,05$ $N = 14$ $\bar{x} = 8,5$		$\Sigma(x-\bar{x}) = 65,18$ $V = 5,01 \rightarrow \sigma = 2,24$

TABLEAU XLII - Moyenne ($\bar{x}$) et écart-type (σ) (granulé B - arrêt à 30 % HR)

x	U	%
5,45	$-\frac{3,05}{2,24} = -1,36$	8,6 %
5,70	$-\frac{2,80}{2,24} = -1,25$	10,5 %
6,00	$-\frac{2,50}{2,24} = -1,12$	13,1 %
6,30	$-\frac{2,20}{2,24} = -0,98$	16,3 %
7,70	$-\frac{0,80}{2,24} = -0,36$	36 %
8,15	$-\frac{0,35}{2,24} = -0,16$	43,6 %
8,30	$-\frac{0,20}{2,24} = -0,09$	46,4 %
8,90	$+\frac{0,40}{2,24} = +0,18$	57,1 %
9,30	$+\frac{0,80}{2,24} = +0,36$	64,0 %
9,35	$+\frac{0,85}{2,24} = +0,38$	64,8 %
9,70	$+\frac{1,20}{2,24} = +0,54$	70,5 %
10,00	$+\frac{1,50}{2,24} = +0,67$	74,8 %
10,70	$+\frac{2,20}{2,24} = +0,98$	83,6 %
13,50	$+\frac{5,00}{2,24} = +2,24$	98,7 %

TABLEAU XLIII - Niveaux de probabilité (granulé B - arrêt à 30 % HR)

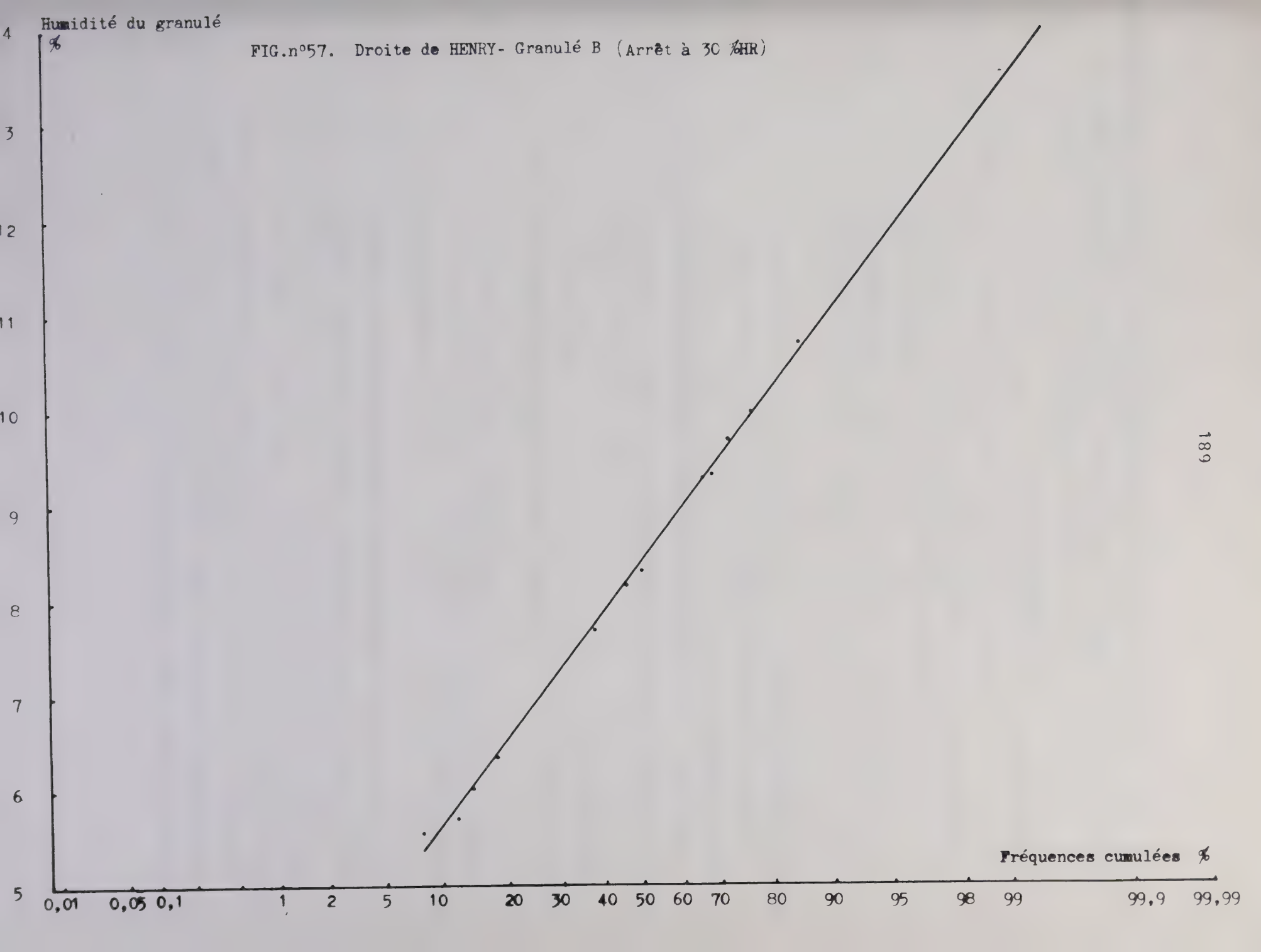


FIG.n°57. Droite de HENRY- Granulé B (Arrêt à 30 %HR)

. Les paramètres calculés pour obtenir la proportion de distribution comprise dans les normes fixées pour l'humidité du granulé B (5 à 10 %) sont les suivants :

- Humidités trouvées

%	
5,45 - 9,30	Moyenne $\bar{x}$ = 8,7 %
8,15 - 9,30	Ecart-type = 1,9
8,30 - 6,30	Dispersion = 8,05
9,35 - 10	
9,70 - 10,70	
9,70 - 9,30	
6 - 13,50	
5,70 - 9,30	
7,70	

- Fréquences cumulées des valeurs inférieures à 5 %

$$U_1 = \frac{5 - 8,7}{1,9} = - 1,95 \Rightarrow f_{(U)} \# 0,0256$$

$$\Rightarrow A\ \% \# 2,56\ \%$$

- Fréquences cumulées des valeurs inférieures à 10 %

$$U_2 = \frac{10 - 8,7}{1,9} = + 0,69 \Rightarrow f_{(U)} \# 0,7549$$

$$\Rightarrow B\ \% \# 75,49\ \%$$

- Proportion de distribution dans les normes

$$C\% = B\% - A\% = 75,49\ \% - 2,56\ \% = 72,93\ \%$$

Les essais qui viennent d'être décrits tendent à prouver qu'il est difficile de suivre l'évolution du séchage d'un granulé en prenant pour critère la température de l'air sortant du séchoir. Ils montrent, en revanche, qu'il est possible de le faire en enregistrant l'humidité relative de ce même air.

Il suffit, pour cela, d'utiliser la méthode qui a été précédemment décrite et qui, rappelons-le, comprend les étapes suivantes :

- Détermination, pour le granulé considéré, de la zone d'humidité permettant l'obtention d'une bonne compression.
- Etablissement de la courbe représentant l'humidité résiduelle du granulé en fonction de l'humidité relative de l'air à la sortie du séchoir.
- Détermination, sur la courbe obtenue, de la zone d'humidité relative correspondant à l'humidité résiduelle désirée pour le granulé.
- Recherche, à l'aide de la méthode statistique précédemment décrite, de l'humidité relative de l'air de sortie offrant les meilleures chances d'obtenir un granulé possédant une humidité comprise à l'intérieur des normes fixées.
- Enregistrement en continu, au cours du séchage, de l'humidité relative de l'air de sortie et arrêt du séchage quand l'humidité relative choisie est atteinte.

Par rapport aux techniques habituellement utilisées dans l'industrie pour suivre le séchage d'un granulé, la méthode qui vient d'être décrite présente plusieurs avantages :

- Elle a d'abord le mérite d'être nettement moins empirique que celle encore couramment employée qui consiste à prélever de temps en temps un échantillon du granulé dans le séchoir et à apprécier son humidité au toucher.
- Elle semble, d'autre part, moins aléatoire que celle qui consiste à arrêter le séchage après un temps déterminé, fixé une fois pour toutes lors de la mise au point du procédé de fabrication. Il est bien connu en effet qu'à l'échelon industriel, le respect d'un même temps de séchage ne suffit pas pour être assuré de l'obtention d'un granulé présentant la même humidité. Cette der-

nière, en effet, dépend de différents facteurs tels que l'humidité relative de l'air entrant dans le séchoir, la texture du granulé, l'humidité des matières premières et aussi l'humidité du granulé humide. Ces facteurs, pour différentes raisons, peuvent varier d'une fabrication à l'autre et sont très difficiles à maîtriser à l'échelon industriel.

A côté de ces avantages, la technique proposée ne présente guère qu'un inconvénient mais qui, malheureusement, est loin d'être négligeable. Il s'agit du coût relativement élevé de l'installation. L'enregistrement, en continu, de l'humidité de l'air de sortie (pour un séchoir) nécessite un appareil dont le prix est de l'ordre de 15.000 frs. En outre, il faut signaler que certaines parties de l'appareil, et notamment la sonde, sont relativement fragiles et sensibles à certains solvants.

3 - CONCLUSION

Les recherches effectuées au cours de cette partie du travail avaient, pour objectif, la mise au point d'une méthode permettant de suivre l'évolution du séchage d'un granulé dans un séchoir à lit fluidisé. A cette fin, deux sortes d'expérience ont été réalisées.

Les premières ont été consacrées à l'étude de méthodes dites directes, fondées sur la mesure, à des intervalles de temps donnés, de l'humidité du granulé contenu dans le séchoir. Le problème était de trouver une méthode permettant de doser l'eau du granulé avec suffisamment de rapidité pour éviter toute interruption du séchage donc de la production.

Lors de ces essais, deux appareils ont été testés : l'appareil HYB_{42-43} de la Compagnie des Compteurs qui repose sur la mesure de la variation de la capacité d'un condensateur et l'appareil BRABENDER C. AQUAMETER L. qui consiste à faire réagir l'eau du granulé avec du carbure de calcium puis à mesurer la quantité d'acétylène formé.

Les résultats obtenus ont montré qu'à côté d'avantages certains, ces deux appareils présentent aussi divers inconvénients. Le premier permet une mesure rapide de l'humidité (1 à 2 minutes) mais les déterminations doivent être faites à volume constant et, de plus, sont limitées à une zone d'humidité située

entre 2 et 25 %. Le second a l'avantage d'être très précis, mais le temps nécessaire à la mesure est important (30 minutes) et son utilisation est limitée à la détermination des faibles humidités (0 à 5 %).

En raison de ces inconvénients, il est certain qu'aucun des deux appareils ne permet de résoudre le problème qui était posé.

Le deuxième type d'expériences, effectuées au cours de cette partie du travail, a été consacré à l'étude de méthodes dites indirectes et il s'est déroulé en deux temps.

Il a d'abord consisté à étudier les variations en fonction du temps des différents paramètres qui, dans un séchoir à lit fluidisé, sont susceptibles d'évoluer d'une manière analogue à celle de l'humidité du granulé. L'étude a porté notamment sur la température du granulé, la température et l'humidité relative de l'air sortant du séchoir. Les résultats obtenus ont permis de montrer que les trois paramètres envisagés pouvaient être utilisés pour suivre le séchage d'un granulé dans un séchoir à lit fluidisé.

Toutefois, en raison de certaines difficultés techniques, l'utilisation de la température du granulé a été écartée et, seule, la mesure des deux autres paramètres a été testée. Les essais ont été effectués à l'échelon industriel et les résultats ont nettement montré que la méthode permettant le mieux de suivre l'évolution du séchage d'un granulé est celle qui est fondée sur l'enregistrement en continu de l'humidité relative de l'air sortant du séchoir. Cette technique, pour laquelle un protocole opératoire a été décrit, présente de nombreux avantages par rapport à celles actuellement utilisées dans l'industrie.

IV - CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était la mise au point d'une méthode permettant de suivre l'évolution du séchage d'un granulé dans un séchoir à lit fluidisé. Les recherches, réalisées à cet effet, se sont déroulées en plusieurs étapes.

- La première a consisté à mettre au point, d'une part, un granulé facile à fabriquer dans des conditions suffisamment reproductibles et, d'autre part, une méthode permettant de doser, avec une bonne précision, l'humidité résiduelle de ce granulé. Le granulé qui a été retenu est un granulé à base de lactose, amidon de blé, fécule de pomme de terre et la technique qui a été choisie pour la détermination de l'humidité est une technique fondée sur l'utilisation d'une thermobalance à infra-rouge (balance GRONERT - type ULTRAMAT).

- La deuxième étape a été consacrée à l'étude de l'influence de l'humidité relative de l'air ambiant sur l'humidité résiduelle à l'équilibre du granulé utilisé au cours de ce travail. La courbe, représentant cette humidité en fonction de l'humidité relative de l'air, a été déterminée à la fois par absorption et par désorption. La désorption de l'eau, à partir du granulé, est caractérisée par un phénomène d'hystérésis.

- La troisième partie a consisté à examiner l'influence de la granulométrie et de la nature du liant sur le séchage du granulé choisi. Il a été montré notamment que ces deux facteurs avaient une influence sur l'humidité résiduelle à l'équilibre du granulé.

- La dernière partie, enfin, a été consacrée à la mise au point proprement dite d'une méthode permettant de suivre l'évolution du séchage d'un granulé dans un séchoir à lit d'air fluidisé. Au cours de ces recherches, deux sortes de méthodes ont été expérimentées :

    - il a d'abord été fait appel à des méthodes dites directes, fondées sur la mesure de l'humidité du granulé à des intervalles de temps donnés. A cet effet, deux appareils qui, à priori, étaient susceptibles de fournir des réponses suffisamment rapides pour éviter

IV - CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était la mise au point d'une méthode permettant de suivre l'évolution du séchage d'un granulé dans un séchoir à lit fluidisé. Les recherches, réalisées à cet effet, se sont déroulées en plusieurs étapes.

- La première a consisté à mettre au point, d'une part, un granulé facile à fabriquer dans des conditions suffisamment reproductibles et, d'autre part, une méthode permettant de doser, avec une bonne précision, l'humidité résiduelle de ce granulé. Le granulé qui a été retenu est un granulé à base de lactose, amidon de blé, fécule de pomme de terre et la technique qui a été choisie pour la détermination de l'humidité est une technique fondée sur l'utilisation d'une thermobalance à infra-rouge (balance GRONERT - type ULTRAMAT).
- La deuxième étape a été consacrée à l'étude de l'influence de l'humidité relative de l'air ambiant sur l'humidité résiduelle à l'équilibre du granulé utilisé au cours de ce travail. La courbe, représentant cette humidité en fonction de l'humidité relative de l'air, a été déterminée à la fois par absorption et par désorption. La désorption de l'eau, à partir du granulé, est caractérisée par un phénomène d'hystérésis.
- La troisième partie a consisté à examiner l'influence de la granulométrie et de la nature du liant sur le séchage du granulé choisi. Il a été montré notamment que ces deux facteurs avaient une influence sur l'humidité résiduelle à l'équilibre du granulé.
- La dernière partie, enfin, a été consacrée à la mise au point proprement dite d'une méthode permettant de suivre l'évolution du séchage d'un granulé dans un séchoir à lit d'air fluidisé. Au cours de ces recherches, deux sortes de méthodes ont été expérimentées :
    - il a d'abord été fait appel à des méthodes dites directes, fondées sur la mesure de l'humidité du granulé à des intervalles de temps donnés. A cet effet, deux appareils qui, à priori, étaient susceptibles de fournir des réponses suffisamment rapides pour éviter

V - BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

-(1)- STERU (M.)
Techniques de l'Ingénieur, Mesures et analyses
Ed. Techniques de l'Ingénieur, Paris, 1962, P2410 (1).

-(2)- KNEULE (F.)
Le séchage
Ed. Eyrolles, Paris, 1964, p 32.

-(3)- MARTIN (W.)
Remington's Pharmaceutical Sciences
Ed. Mack Publishing Co, Easton, Pennsylvanie, 13 ème ed., 1965, p 163.

-(4)- LANGAUER (Th.)
Rev. fr. Pharm., 1967, 2, p 21.

-(5)- LANGMUIR (J.)
J. amer. chem. Soc., 1918, 46, p 1361.

-(6)- BRUNAUER (S.), EMMET (T.H.), et TELLER (E.)
J. amer. chem. Soc., 1938, 60, p 309.

-(7)- BELLENTANI (L.)
Farmaco, ed. prat., 1966, 21, p 401.

-(8)- BELLENTANI (L.)
Farmaco, ed. prat., 1966, 21, p 463.

-(9)- TESSERAUD (P.)
Rev. fr. Pharm., 1967, 2, p 85.

-(10)-SWINNEN (R.)
Labo Pharma, 1964, 12, p 37.

-(11)-SWINNEN (R.)
Labo Pharma, 1964, 12, p 45.

-(12)-SIGALAS (G.) et WANGERMES (C.)
Précis de Physique Appliquée à la Pharmacie
Ed. Maloine, Paris, 3 ème ed., 1939.

-(13)-RANKELL (A.) et LIEBERMAN (H.A.): "Heat transfer"
tiré de "The theory and practice of Industrial Pharmacy"
par LACHMAN (L.), LIEBERMAN (H.A.) et KANIG (J.L.)
Ed. Lea et Febiger, Philadephie, 1970, p 3.

-(14)-KNEULE (F.)

Le séchage

Ed. Eyrolles, Paris, 1964, p 87.

-(15)-FOWLER (H.W.)

J. Pharm. Pharmacol., 1952, 4, p 932.

-(16)-KOVAC (G.M.)

Drug Cosmetic Ind., 1962, 91, p 171.

-(17)- TRANCHANT (J.)

Bull. Soc. chem. fr., 1968, (5), p 2216.

-(18)-CHATELLIER (P.)

Bibliographie effectuée dans le cadre du CES de Pharmacie Galénique Industrielle, Paris, 1969.

-(19)-ROCCHI (B.)

Rev. fr. Pharm., 1967, 2, p 43.

-(20)-KIGER (J.)

Mises au point de Chimie Analytique, 10 ème série, Ed. Masson, Paris, 1962, p 167.

-(21)-BERGIER (A.)

Techniques de l'Ingénieur, Mesures et analyses

Ed. Techniques de l'Ingénieur, Paris, 1962, P2430 (1).

-(22)-LEWIS (W.K.)

Ind. eng. Chem., 1921, 13, p 427.

-(23)-CARRIER (W.H.)

Ind. eng. Chem., 1921, 13, p 432.

-(24)-SHERWOOD (T.K.)

Ind. eng. Chem., 1929, 21, p 12.

-(25)-SHERWOOD (T.K.)

Ind. eng. Chem., 1929, 21, p 976.

-(26)-SHERWOOD (T.K.)

Ind. eng. Chem., 1930, 22, p 132.

-(27)-SHERWOOD (T.K.)

Ind. eng. Chem., 1932, 24, p 307.

-(28)-SHERWOOD (T.K.) et COMINGS (E.W.)

Ind. eng. Chem., 1933, 25, p 311.

-(29)-GILLILAND (E.R.) et SHERWOOD (T.K.)

Ind. eng. Chem., 1933, 25, p 1134.

-(30)-COMINGS (E.W.) et SHERWOOD (T.K.)
Ind. eng. Chem., 1934, 26, p 1096.
-(31)-ERNST (R.C.), RIDGWAY (J.W.) et TILLER (F.M.)
Ind.eng. Chem., 1938, 30, p 1122.
-(32)-COOPER (J.), SWARTZ (C.J.) et SUYDAM (W. Jr.)
J. pharm. Sci., 1961, 50, p 67.
-(33)-LIEBERMAN (H.A.) et RANKELL (A.) : "Drying"
tiré de "The theory and practice of Industrial Pharmacy"
par LACHMAN (L.), LIEBERMAN (H.A.) et KANIG (J.L.)
Ed. Lea et Febiger, Philadelphie, 1970, p 3.
-(34)-SCOTT (M.W.), LIEBERMAN (H.A.), RANKELL (A.), CHOW (F.S.) et JOHNSTON (G.W.)
J. pharm. Sci., 1963, 52, p 284.
-(35)-RIDGWAY (K.) et CALLOW (J.A.B.)
J. Pharm. Pharmacol., 1967, 19, p 155S.
-(36)- SCOTT (M.W.), LIEBERMAN (H.A.) et CHOW (F.S.)
J. pharm. Sci., 1963, 52, p 994.
-(37)-THURN (U.)
Mischen, Granulieren und Trocknen pharmazeutischer
Grundstoffe in heterogen Wirbelschichten.
Thèse. Zurich. 1970.
-(38)-KNEULE (F.)
Le séchage
Ed. Eyrolles, Paris, 1964, p 245.
-(39)-HENNEBO (B.)
Bibliographie effectuée dans le cadre du CES de Pharmacie Galénique
Industrielle, Lille, 1971.
-(40)-NEUMANN (B.S.)
"The flow properties of powders"
tiré de "Advances in pharmaceutical Sciences" Part 2.
par BEAN (H.S.), BECKETT (A.H.) et CARLESS (J.E.)
Ed. Academic Press, Londres et New York, 1967, p 217.
-(41)-RIDGWAY (K.) et SEGOVIA (E.)
Manufacturing Chemist, 1966, 37, p 39.
-(42)-LEVA (M.)
"Fluidisation"
Ed. Mc. Graw-Hill, New York, 1959.
-(43)-MATHESON (G.L.), HERBST (W.A.) et HOLT (P.H.)
Ind. eng. Chem., 1949, 41, p 1099.

-(44)-LEWIS (W.K.), GILLILAND (E.R.) et BAUER (W.C.)
Ind. eng. Chem., 1949, 41, p 1104.
-(45)-MICKLEY (H.) et TRILLING (C.A.)
Ind. eng. Chem., 1949, 41, p 1135.
-(46)-WICKE (E.)
Chem. Ing. Techn., 1951, 23, p 405.
-(47)-WICKE (E.) et HEDDEN (K.)
Chem. Ing. Techn., 1952, 24, p 82.
-(48)-WICKE (E.) et FETTIG (F.)
Chem. Ing. Techn., 1954, 26, p 301.
-(49)-PETERS (K.), ORLICEK (A.) et SCHMIDT (A.)
Chem. Ing. Techn., 1953, 25, p 313.
-(50)-SUNKOORI (N.R.) et KAPARTHI (R.)
Chem. Ing. Sci., 1960, 12, p 166.
-(51)-HENWOOD (G.A.)
At. Energy Auth., Res. group, Rep.1969 AERE. R6027.
(Chemical Abstracts 72, 14189 s)
-(52)-BAKER (J.J.)
Ind. eng. Chem., 1965, 57, p 33;
-(53)-HARRIOTT (P.) et BARNSTONE (L.A.)
Ind. eng. Chem., 1967, 59, p 55.
-(54)-MUNSTER (R.)
Document de la société MUNSTER
Hofackerstrasse 55
4132-Muttenz-Bâle (Suisse)
-(55)-BOUCHARDY (M.) et MIRIMANOFF (A.)
Pharm. Acta Helv., 1948, 23, p189.
-(56)-BOUCHARDY (M.) et MIRIMANOFF (A.)
Pharm. Acta Helv., 1948, 23, p 321.
-(57)-PATEL (B.N.), JENKINS (G.L.) et DE KAY (G.H.)
J. amer. pharm. Assoc., 1949, 38, p 247.
-(58)-COLLETT (S.)
Manufacturing Chemist, 1951, 22, p 227.
-(59)-BAUER (K.)
Pharm. Acta Helv., 1968, 43, p 273.
-(60)-FLESSELLES (J.)
Journée "Mesure industrielle de l'humidité dans les solides et les liquides"
La mesure du taux d'humidité du tabac.
Conférences AFCET- 21 Octobre 1970.

-(61)- FERRAND (M.)

Journées Pharmaceutiques Françaises

SEPES, Paris, 1952, p 165.

-(62)-STERU (M.)

Journée "Mesure industrielle de l'humidité dans les solides et les liquides"

Procédés indirects de mesure électrique de l'humidité des matériaux fondés sur divers phénomènes physiques.

Conférences AFCET- 21 Octobre 1970.

-(63)-NEBE (E.)

Pharm. Ind., 1956, 18, p 382.

-(64)-FRAUCH (P.) et LANG (E.)

Pharm. Acta Helv., 1963, 38, p 676.

-(65)-WOLFE (W.C.)

Anal. Chem., 1963, 35, p 1884.

-(66)-ROBERTS (R.W.) et FRASER (A.)

J. Soc. Chem. Ind., 1910, 29, p 197.

-(67)-KLOCKMANN (R.)

Chemikerzeitung, 1952, 76, p 706.

-(68)-DANGOUMAUX (A.), LAVILLE (A.) et DE BRUYNE (M.)

Oléagineux, 1953, 8, p 211.

-(69)-MARTIN (F.)

Communication au XVII ème Congrés de Chimie Industrielle, Paris, 1937.

-(70)-STRICKLAND (W.A.Jr.)

J. pharm. Sci., 1962, 51, p 310.

-(71)-GORE (D.N.) et ASHWIN (J.)

Rev. fr. Pharm., 1967, 2, p 61.

-(72)-ZSIGMONDY (R.)

Z. anorg. allg. Chem., 1911, 71, p 356.

INDEX DES AUTEURS

-ASHWIN (J.).....(71)
-BAKER (J.J.).....(52)
-BARNSTONE (L.A.).....(53)
-BAUER (K.).....(59)
-BAUER (W.C.).....(44)
-BEAN (H.S.).....(40)
-BECKETT (A.H.).....(40)
-BELLENTANI (L.).....(7)-(8)
-BERGIER (A.).....(21)
-BOUCHARDY (M.).....(55)-(56)
-BRUNAUER (S.).....(6)
-CALLOW (J.A.B.).....(35)
-CARLESS (J.E.).....(40)
-CARRIER (W.H.).....(23)
-CHATELLIER (P.).....(18)
-CHOW (F.S.).....(34)-(36)
-COLLETT (S.).....(58)
-COMINGS (E.W.).....(28)-(30)
-COOPER (J.).....(32)
-DANGOUMAUX (A.).....(68)
-DE BRUYNE (M.).....(68)
-DE KAY (G.H.).....(57)
-EMMET (T.H.).....(6)
-ERNST (R.C.).....(31)
-FERRAND (M.).....(61)
-FETTIG (F.).....(48)
-FLESSELLES (J.).....(60)
-FOWLER (H.W.).....(15)
-FRASER (A.).....(66)
-FRAUCH (P.).....(64)

-GILLILAND (E.R.).....(29)-(44)
-GORE (D.N.).....(71)
-HARRIOTT (P.).....(53)
-HEDDEN (K.).....(47)
-HENNEBO (B.).....(39)
-HENWOOD (G.A.).....(51)
-HERBST (W.A.).....(43)
-HOLT (P.H.).....(43)
-JENKINS (G.L.).....(57)
-JOHNSTON (G.W.).....(34)
-KANIG (J.L.).....(13)-(33)
-KAPARTHI (R.).....(50)
-KIGER (J.).....(20)
-KLOCKMANN (R.).....(67)
-KNEULE (F.).....(2)-(14)-(38)
-KOVAC (G.M.).....(16)
-LACHMAN (L.).....(13)-(33)
-LANG (E.).....(64)
-LANGAUER (Th.).....(4)
-LANGMUIR (J.).....(5)
-LAVILLE (A.).....(68)
-LEVA (M.).....(42)
-LEWIS (W.K.).....(22)-(44)
-LIEBERMAN (H.A.).....(13)-(33)-(34)-(36)
-MARTIN (F.).....(69)
-MARTIN (W.).....(3)
-MATHESON (G.L.).....(43)
-MICKLEY (H.).....(45)
-MIRIMANOFF (A.).....(55)-(56)
-MUNSTER (R.).....(54)
-NEBE (E.).....(63)
-NEUMANN (B.S.).....(40)
-ORLICEK (A.).....(49)
-PATEL (B.N.).....(57)
-PETERS (K.).....(49)
-RANKELL (A.).....(13)-(33)-(34)

-RIDGWAY (J.W.).....(31)
-RIDGWAY (K.).....(35)-(41)
-ROBERTS (R.W.).....(66)
-ROCCHI (B.).....(19)
-SEGOVIA (E.).....(41)
-SCOTT (M.W.).....(34)-(36)
-SCHMIDT (A.).....(49)
-SHERWOOD (T.K.).....(24)-(25)-(26)-(27)-(28)-(29)-(30)
-SIGALAS (G.).....(12)
-STERU (M.).....(1)-(62)
-STRICKLAND (W.A.Jr.).....(70)
-SUNKOORI (N.R.).....(50)
-SUYDAM (W.Jr.).....(32)
-SWARTZ (C.J.).....(32)
-SWINNEN (R.).....(10)-(11)
-TELLER (E.).....(6)
-TESSERAUD (P.).....(9)
-THURN (U.).....(37)
-TILLER (F.M.).....(31)
-TRANCHANT (J.).....(17)
-TRILLING (C.A.).....(45)
-WANGERMES (C.).....(12)
-WICKE (E.).....(46)-(47)-(48)
-WOLFE (W.C.).....(65)
-ZSIGMONDY (R.).....(72)

LISTE DES FIGURES

n°1- Les différents modes d'apport des calories.....p 12
n°2- Courbe de l'humidité résiduelle en fonction du temps, d'après LEWIS (22).....p 27
n°3- Vaporisation de l'eau dans un tube effilé, d'après COMINGS et SHERWOOD (30).....p 31
n°4- Les différentes périodes du séchage, d'après COOPER (32).....p 33
n°5- Les différentes périodes du séchage, d'après LIEBERMAN (33).....p 37
n°6- Humidité résiduelle en fonction du temps, d'après SCOTT (34).....p 40
n°7- Vitesse de séchage en fonction du temps et de l'humidité résiduelle, d'après SCOTT (34).....p 41
n°8- Vitesse de séchage en fonction du poids dans un lit d'air fluidisé, d'après SCOTT (34).....p 43
n°9- Vitesse de séchage en fonction du gradient de température, d'après SCOTT (34).....p 44
n°10-Humidité résiduelle en fonction du temps (Séchage en étuve), d'après SCOTT (34).....p 44
n°11-Humidité résiduelle en fonction de l'humidité relative de l'air ambiant pour une substance hygroscopique, d'après SCOTT (36).....p 49
n°12-Granulé antiacide et granulé placebo,daprès SCOTT (36).....p 50
n°13-Désintégrants, d'après SCOTT (36).....p 50
n°14-Représentation du gradient de pression en fonction du logarithme de la vitesse de l'air dans un lit d'air fluidisé, d'après KNEULE (38).....p 54
n°15-Les différentes étapes de la fluidisation, d'après RIDGWAY (41).....p 55

n°16-Cycle de l'air dans un lit fluidisé.....p 60
n°17-Ecoulement de l'air lors du séchage.....p 61
n°18-Humidité,en fonction du temps,déterminée
à l'aide d'une thermobalance, d'après BAUER (59).....p 64
n°19-Balance àhumidité GRONERT type ULTRAMAT.....p 77
n°20-Vérification de la correspondance voltage-température
(Balance ULTRAMAT).....p 78
n°21-Hygrostat.....p 84
n°22-Vérification de l'étanchéité des hygrostats.....p 87
n°23-Courbes humidité à l'équilibre-% HR.....p 89
n°24-Vitesse horaire d'absorption du granulé séché.....p 94
n°25-Influence de la granulométrie sur la vitesse de séchage.....p 102
n°26-Influence des liants sur le départ de l'eau.....p 106
n°27-Appareil HYB42-43.....p 113
n°28-Principe de l'appareil HYB42-43.....p 113
n°29-Influence de la prise d'essai sur la mesure
de l'humidité avec l'appareil HYB.....p 115
n°30-Etalonnage de l'appareil HYB pour les 3 prises d'essai:
500, 550 et 600 grammes.....p 119
n°31-Appareil BRABENDER C. AQUAMETER L.....p 123
n°32-Cuve de l'appareil C. AQUAMETER L.....p 124
n°33-Principe de l'appareil C. AQUAMETER L.....p 125
n°34-AEROMATIC de laboratoire.....p 130
n°35-Montage réalisé pour l'enregistrement des paramètres
du séchage.....p 131
n°36-Variation de la constante psychrométrique en fonction
de la vitesse de l'air, d'après BERGIER (21).....p 134
n°37-Humidité absolue de l'air de sortie en fonction
de l'humidité résiduelle du granulé (g pour 100g de granulé sec)..p 144
n°38-Détermination de l'humidité résiduelle finale
d'un granulé.....p 145
n°39-Variation de l'humidité du granulé en fonction du temps.....p 148
n°40-Température du granulé et de l'air de sortie en fonction
du temps.Température de séchage : 40°C.....p 149

n°41-Température du granulé et de l'air de sortie en fonction
du temps.Température de séchage : 45°C.....p 150
n°42-Température du granulé et de l'air de sortie en fonction
du temps.Température de séchage : 50°C.....p 151
n°43-Température du granulé et de l'air de sortie en fonction
du temps.Température de séchage : 60°C.....p 152
n°44-Différence de température entre l'air d'entrée
et l'air de sortie en fonction du temps.....p 154
n°45-Humidité relative de l'air de sortie en fonction
du temps.Température de séchage : 40°C.....p 155
n°46-Humidité relative de l'air de sortie en fonction
du temps.Température de séchage : 45°C.....p 156
n°47-Humidité relative de l'air de sortie en fonction
du temps.Température de séchage : 50°C.....p 157
n°48-Humidité relative de l'air de sortie en fonction
du temps.Température de séchage : 60°C.....p 158
n°49-Humidité du granulé en fonction de sa température.....p 161
n°50-Humidité du granulé en fonction de la température
de l'air de sortie.....p 162
n°51-Humidité du granulé en fonction de l'humidité relative
de l'air de sortie.....p 163
n°52-Température de l'air de sortie en fonction du temps.....p 168
n°53-Schéma de l'appareil SINA.....p 171
n°54-Courbe d'une distribution normale.....p 175
n°55-Droite de HENRY-Granulé A-Arrêt à 25 % HR.....p 180
n°56-Droite de HENRY-Granulé A-Arrêt à 10 % HR.....p 183
n°57-Droite de HENRY-Granulé B-Arrêt à 30 % HR.....p 189

LISTE DES TABLEAUX

I-Nature et liaison de l'eau dans les formes médicamenteuses d'après LANGAUER (4)....p 6
II-Températures obtenues en fonction du voltage à la balance ULTRAMAT (Valeurs du constructeur)....p 79
III-Températures obtenues en fonction du voltage à la balance ULTRAMAT (Valeurs expérimentales)....p 79
IV-Influence du temps de séchage sur la mesure de l'humidité à la balance ULTRAMAT....p 81
V-Sels utilisés pour la préparation des solutions sursaturées....p 85
VI-Vérification de l'étanchéité des hygrostats....p 88
VII-Humidités du granulé après 3, 7 et 15 jours pour différentes HR (Absorption)....p 91
VIII-Humidités du granulé après 3, 7 et 15 jours pour différentes HR (Désorption)....p 93
IX-Vitesses de reprise horaire, par absorption, du granulé pour différentes HR....p 95
X-Influence de la granulométrie sur le séchage-1er essai....p 99
XI-Influence de la granulométrie sur le séchage-2ème essai....p 100
XII-Influence de la granulométrie sur la vitesse de séchage....p 101
XIII-Humidités du granulé suivant la répartition granulométrique, après séchage....p 104
XIV-Formules des granulés utilisés. (Modification de la nature des liants)....p 105
XV-Humidités des granulés, contenant différents liants, en fonction du temps de séchage....p 107
XVI-Vitesses de séchage en fonction des liants dans les différents granulés utilisés....p 108
XVII-Humidités lues suivant la prise d'essai de 100g en 100g....p 114
XVIII-Humidités lues suivant la prise d'essai de 20g en 20g....p 116
XIX-Tamis utilisés....p 117

XX-Humidités lues suivant la granulométrie.....p 117
XXI-Etalonnage de l'appareil HYB pour un granulé à humidité variant de 32 à 3,5 %.....p 120
XXII-Etalonnage de l'appareil HYB pour un granulé à humidité variant de 23,1 à 1 %.....p 120
XXIII-Etalonnage de l'appareil HYB pour un granulé à humidité variant de 24 à 1,2 %.....p 121
XXIV-Mesures de l'humidité avec l'appareil BRABENDER C. AQUAMETER L.....p 128
XXV-Température de séchage : 40°C-Humidité relative de l'air de séchage :10 %.....p 137
XXVI-Température de séchage : 45°C-Humidité relative de l'air de séchage :9,5 %.....p 138
XXVII-Température de séchage : 50°C-Humidité relative de l'air de séchage :9 %.....p 139
XXVIII-Température de séchage : 60°C-Humidité relative de l'air de séchage :7 %.....p 140
XXIX-Humidités résiduelles du granulé et humidités absolues de l'air de sortie-Température de séchage : 40°C.....p 142
XXX-Humidités résiduelles du granulé et humidités absolues de l'air de sortie-Température de séchage : 45°C.....p 142
XXXI-Humidités résiduelles du granulé et humidités absolues de l'air de sortie-Température de séchage : 50°C.....p 143
XXXII-Humidités résiduelles du granulé et humidités absolues de l'air de sortie-Température de séchage : 60°C.....p 143
XXXIII-Températures de l'air de sortie et de l'air d'entrée pour les 7 essais réalisés.....p 167
XXXIV-Humidités résiduelles du granulé en fonction de la différence entre les températures de l'air d'entrée et de l'air de sortie.....p 169
XXXV-Humidités résiduelles obtenues avec le granulé A en arrêtant le séchage pour une humidité relative de l'air de sortie égale à 25 %...p 177
XXXVI-Moyenne et écart-type (Granulé A-Arrêt à 25 % HR).....p 178
XXXVII-Niveaux de probabilité (Granulé A-Arrêt à 25 % HR).....p 179

XXXVIII-Humidités résiduelles obtenues avec le granulé A en arrêtant le séchage pour une humidité relative de l'air de sortie égale à 10 %...p 182
XXXIX-Moyenne et écart-type (Granulé A-Arrêt à 10 % HR).....p 182
XL-Niveaux de probabilité (Granulé A-Arrêt à 10 % HR).....p 184
XLI-Humidités résiduelles obtenues avec le granulé B en arrêtant le séchage pour une humidité relative de l'air de sortie égale à 30 %...p 186
XLII-Moyenne et écart-type (Granulé B-Arrêt à 30 % HR).....p 187
XLIII-Niveaux de probabilité (Granulé B-Arrêt à 30 % HR).....p 188

S O M M A I R E

INTRODUCTION ..... p. 1

- GENERALITES ..... p. 4

A) L'HUMIDITE DES SUBSTANCES SOLIDES ET L'HUMIDITE DE L'AIR .... p. 5

1 - Humidité des substances solides ..... p. 5

2 - Humidité de l'air ..... p. 9

B) LE SECHAGE ..... p. 11

1 - Définition ..... p. 11

2 - Apport des calories ..... p. 12

3 - Appareils utilisés ..... p. 14

C) DETERMINATION DE L'HUMIDITE RESIDUELLE DES SUBSTANCES SOLIDES ET DE L'HUMIDITE DE L'AIR ..... p. 15

1 - Humidité des substances solides ..... p. 15

2 - Humidité de l'air ..... p. 21

I - TRAVAUX ANTERIEURS ..... p. 24

A) TRAVAUX SUR LE SECHAGE ..... p. 26

1 - Travaux sur le séchage des solides ..... p. 26

1.1 - Travaux de LEWIS ..... p. 26

1.2 - Travaux de CARRIER ..... p. 29

1.3 - Travaux de SHERWOOD ..... p. 30

2 - Travaux sur le séchage des granulés ..... p. 30

2.1 - Travaux de COOPER ..... p. 30

2.2 - Travaux de LIEBERMAN ..... p. 36

2.3 - Travaux de SCOTT ..... p. 38

2.4 - Travaux de RIDGWAY ..... p. 46

2.5 - Travaux de SCOTT et LIEBERMAN ..... p. 47

2.6 - Travaux de THURN ..... p. 52

3 - Travaux sur les séchoirs à lit d'air fluidisé ..... p. 53

B) TRAVAUX SUR LA DETERMINATION DE L'HUMIDITE DES SUBSTANCES SOLIDES ..... p. 63

1 - Travaux sur les méthodes gravimétriques ..... p. 63

2 - Travaux sur les méthodes fondées sur la mesure de la constante diélectrique ..... p. 65

3 - Travaux sur les méthodes au carbure de calcium ..... p. 68

III - TRAVAUX PERSONNELS ..... p. 70

A) TRAVAUX PRELIMINAIRES ..... p. 72

1 - Mise au point d'un granulé ..... p. 72

2 - Mise au point d'une méthode de référence pour la détermination de l'humidité résiduelle du granulé ..... p. 76

B) INFLUENCE DE L'HUMIDITE RELATIVE DE L'AIR AMBIANT SUR L'HUMIDITE A L'EQUILIBRE DU GRANULE UTILISE ..... p. 83

C) INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE ET DE LA NATURE DU LIANT SUR LE SECHAGE DU GRANULE UTILISE ..... p. 97

1 - Influence de la granulométrie ..... p. 97

2 - Influence des liants ..... p. 104

3 - Conclusion ..... p. 109

D) ETUDE DE METHODES PERMETTANT DE SUIVRE LE SECHAGE D'UN GRANULE EN LIT D'AIR FLUIDISE ..... p. 110

1 - Etude de méthodes directes ..... p. 111

1.1 - Etude de l'appareil HYB_{42-43} ..... p. 112

1.2 - Etude de l'appareil BRABENDER C. AQUAMETER L. ..... p. 122

2 - Etude de méthodes indirectes ..... p. 129

2.1 - Etude des paramètres susceptibles de présenter certaines relations avec l'humidité du granulé .... p. 129

2.2 - Essais industriels ..... p. 164

IV - CONCLUSION GENERALE ..... p. 194

V - BIBLIOGRAPHIE ..... p. 197

INDEX DES AUTEURS ..... p. 203

LISTE DES FIGURES ..... p. 207

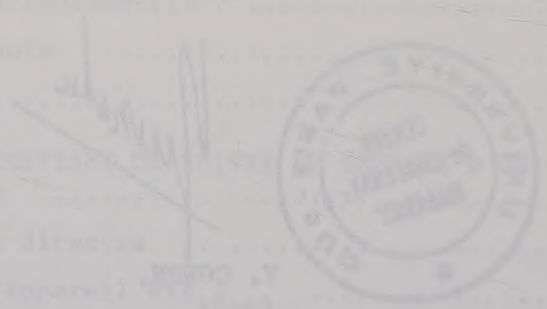
LISTE DES TABLEAUX ..... p. 211

SOMMAIRE ..... p. 215

CHATENAY-MALABRY, le 11 SEPTEMBRE 1972.

Vu et permis d'imprimer,

Le Vice-Président de l'Université

PARIS-SUD,

Y. COHEN.